

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-102069
 (43)Date of publication of application : 18.04.1995

(51)Int.CI. C08G 77/60

(21)Application number : 06-042310 (71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC
 (22)Date of filing : 14.03.1994 (72)Inventor : MITSUZUKA MASAHIKO
 UCHIUMI TETSUYOSHI
 IWATA KENJI
 INOUE KOJI
 ITO MASAYOSHI

(30)Priority

Priority number : 05 64893	Priority date : 24.03.1993	Priority country : JP
05 64894	24.03.1993	
05 69661	29.03.1993	JP
05176421	16.07.1993	
05201399	13.08.1993	JP
		JP
		JP

(54) POLY(SILYLENEETHYNYLENEPHENYLENEETHYNYLENE) COMPOUND, ITS PRODUCTION, AND ITS CURED ITEM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a compd. which is useful as a heat-and fire-resistant polymer and gives a cured lightweight article excellent in heat resistance by selecting a specific poly

(silyleneethynylenephenyleneethynylene) compd.

CONSTITUTION: A poly

(silyleneethynylenephenyleneethynylene) compd. is selected which has repeating units of the formula (wherein the phenylene group is o-, m-, or p-structured; R is halogen, 1-20C alkyl, 1-20C alkoxy, 1-20C phenoxy, 2-20C alkenyl, 2-20C alkynyl, 6-20C arom., 2-20C disubstd. amino, 1-10Si silanyl, etc.; m is 0-4; when the phenylene group is o- or p-structured, then R' is H, 1-20C alkyl, 2-20C alkenyl, 2-20C alkynyl, or 6-20C arom.; when the phenylene group is m-structured and m is 0, then R' is H, 1-20C alkyl, 2-20C alkenyl, 2-20C alkynyl, or 7-20C arom.; and when the ph nylene group is m-structured and m is 1-4, then R' is H, 1-20C alkyl, 2-20C alkenyl, 2-20C alkynyl, 6-20C arom., etc.).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-102069

(43) 公開日 平成7年(1995)4月18日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 G 77/60

識別記号 庁内整理番号
NUM

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願平6-42310
(22) 出願日	平成6年(1994)3月14日
(31) 優先権主張番号	特願平5-64893
(32) 優先日	平5(1993)3月24日
(33) 優先権主張国	日本 (JP)
(31) 優先権主張番号	特願平5-64894
(32) 優先日	平5(1993)3月24日
(33) 優先権主張国	日本 (JP)
(31) 優先権主張番号	特願平5-69661
(32) 優先日	平5(1993)3月29日
(33) 優先権主張国	日本 (JP)

(71) 出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72) 発明者	三塚 雅彦 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(72) 発明者	内海 哲良 東京都中央区日本橋本町三丁目2番2号 三井東圧ファイン株式会社内
(72) 発明者	岩田 健二 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(74) 代理人	弁理士 山下 義平

最終頁に続く

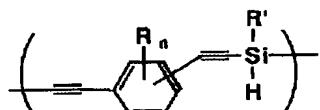
(54) 【発明の名称】 ポリ(シリレンエチニレンフェニレンエチレン)類、その製造方法及びその硬化物

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性ポリマーとして有用な、新規な有機ケイ素高分子を提供する。

【構成】 構造式

【化1】

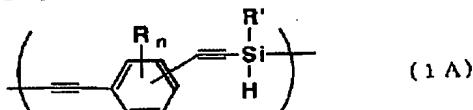


(式中、フェニレン基はo、m又はp体のいずれか、Rはハロゲン原子、アルキル基、アルコシキ基、フェノキ基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族基、二置換アミノ基またはシラニル基でnは0~4の整数、R'は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基または芳香族基である。)で表される繰り返し単位を有するポリ(シリレンエチニレンフェニレンエチレン)類、および該化合物を50~700°Cの温度で熱処理することによって得られる含ケイ素硬化物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 構造式(1A)

【化1】



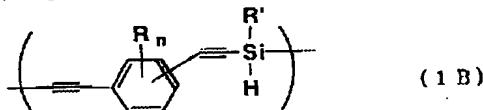
(上式中、フェニレン基はo体、m体又はp体のいずれかであり、フェニレン基の置換基Rはハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のフェノキシ基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20の芳香族基、炭素数2～20の二置換アミノ基又はケイ素数1～10のシラニル基であり、置換基Rの炭素に結合している水素原子はその一部又は全部がハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基又はシラニル基で置換されていてもよく、nは0～4の整数であり、XはC1、Br又はIのいずれかの原子である。)で表される有機マグネシウム試薬と構造式(4)

【化4】



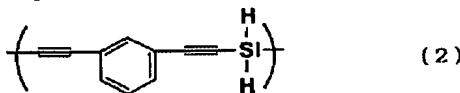
(上式中、置換基R'は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基又は炭素数6～20の芳香族基である。置換基R'の炭素に結合している水素原子はその一部又は全部がハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基又はシラニル基で置換されていてもよい。)で表されるジクロロシラン類と活性水素原子を有しない溶媒の存在下で反応させることを特徴とする、構造式(1B)

【化5】



【請求項2】 構造式(2)

【化2】



で表される繰り返し単位を有するポリ(シリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン)。

【請求項3】 構造式(3)

【化3】



(上式中、フェニレン基はo体、m体又はp体のいずれかであり、フェニレン基の置換基Rはハロゲン原子、炭

50

【請求項4】 構造式(3)

素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のフェノキシ基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20の芳香族基、炭素数2～20の二置換アミノ基又はケイ素数1～10のシラニル基であり、置換基Rの炭素に結合している水素原子はその一部又は全部がハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基又はシラニル基で置換されていてもよく、nは0～4の整数であり、XはC1、Br又はIのいずれかの原子である。)で表される有機マグネシウム試薬と構造式(4)

【化4】

10

(上式中、置換基R'は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基又は炭素数6～20の芳香族基である。置換基R'の炭素に結合している水素原子はその一部又は全部がハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基又はシラニル基で置換されていてもよい。)で表されるジクロロシラン類と活性水素原子を有しない溶媒の存在下で反応させることを特徴とする、構造式(1B)

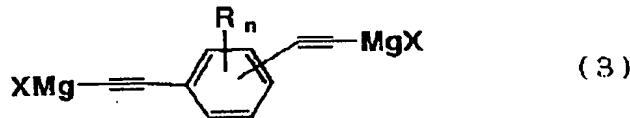
【化5】

20

(上式中、フェニレン基はo体、m体又はp体のいずれかであり、フェニレン基の置換基Rはハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のフェノキシ基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20の芳香族基、炭素数2～20の二置換アミノ基又はケイ素数1～10のシラニル基であり、置換基Rの炭素に結合している水素原子はその一部又は全部がハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基又はシラニル基で置換されていてもよく、nは0～4の整数である。シリレン基の置換基R'は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基又は炭素数6～20の芳香族基である。置換基R'の炭素に結合している水素原子はその一部又は全部がハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基又はシラニル基で置換されていてもよい。)で表される繰り返し単位を有するポリ(シリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン)類の製造方法。

40

【化6】



(上式中、フェニレン基はo体、m体又はp体のいずれかであり、フェニレン基の置換基Rはハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のフェノキシ基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20の芳香族基、炭素数2～20の二置換アミノ基又はケイ素数1～10のシラニル基であり、置換基Rの炭素に結合している水素原子はその一部又は全部がハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基又はシラニル基で置換されていてもよく、nは0～4の整数であり、XはC1、Br又はIのいずれかの原子である。)で表される有機マグネシウム試薬と構造式

(4)

【化7】



(上式中、置換基R'は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基又は炭素数6～20の芳香族基で*

*ある。置換基R'の炭素に結合している水素原子はその一部又は全部がハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基又はシラニル基で置換されていてもよい。)で表されるジクロロシラン類と活性水素原子を有しない溶媒の存在下で反応させ、次いで構造式

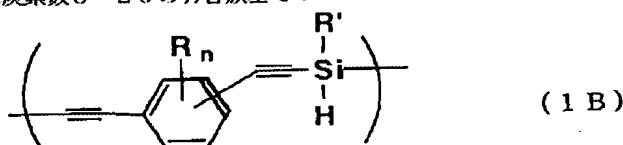
(5)

【化8】



(上式中、R'～R'は水素原子、炭素数が1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20のフェニル基又はケイ素数1～10のシラニル基のいずれかであり、互いに異なっていても同じでもよい。)で表されるモノクロロシラン類を添加して処理し、その後加水分解することを特徴とする、構造式(1B)

【化9】



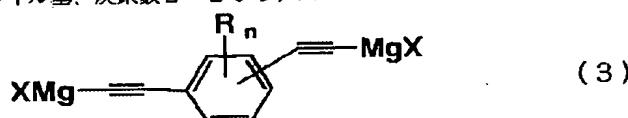
(上式中、フェニレン基はo体、m体又はp体のいずれかであり、フェニレン基の置換基Rはハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のフェノキシ基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20の芳香族基、炭素数2～20の二置換アミノ基又はケイ素数1～10のシラニル基であり、置換基Rの炭素に結合している水素原子はその一部又は全部がハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基又はシラニル基で置換されていてもよく、nは0～4の整数である。シリレン基の置換基R'は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアメ

*ルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基又は炭素数6～20の芳香族基である。置換基R'の炭素に結合している水素原子はその一部又は全部がハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基又はシラニル基で置換されていてもよい。)で表される繰り返し単位を有するポリ(シリレンエチニレンフェニレンエチニレン)類の製造方法。

【請求項5】 活性水素原子を有しない溶媒がエーテル系溶媒である請求項3又は4記載の製造方法。

【請求項6】 構造式(3)

【化10】



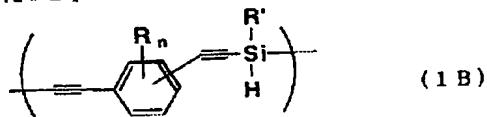
(上式中、フェニレン基はo体、m体又はp体のいずれかであり、フェニレン基の置換基Rはハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のフェノキシ基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20の芳香族基、炭素数2~20の二置換アミノ基又はケイ素数1~10のシラニル基であり、置換基Rの炭素に結合している水素原子はその一部又は全部がハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基又はシラニル基で置換されていてもよく、nは0~4の整数であり、XはC1、Br又はIのいずれかの原子である。)で表される有機マグネシウム試薬と構造式(4)

【化11】



(上式中、置換基R'は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基又は炭素数8~20の芳香族基である。置換基R'の炭素に結合している水素原子はその一部又は全部がハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基又はシラニル基で置換されていてもよい。)で表されるジクロロシラン類と活性水素原子を有しない溶媒の存在下で反応させることによって得られた、構造式(1B)

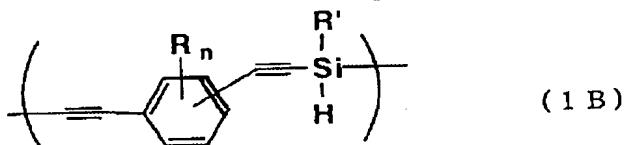
*【化12】



(上式中、フェニレン基はo体、m体又はp体のいずれかであり、フェニレン基の置換基Rはハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のフェノキシ基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20の芳香族基、炭素数2~20の二置換アミノ基又はケイ素数1~10のシラニル基であり、置換基Rの炭素に結合している水素原子はその一部又は全部がハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基又はシラニル基で置換されていてもよく、nは0~4の整数である。シリレン基の置換基R'は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基又は炭素数6~20の芳香族基である。置換基R'の炭素に結合している水素原子はその一部又は全部がハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基又はシラニル基で置換されていてもよい。)で表される繰り返し単位を有し、ポリマー主鎖に分岐や架橋による構造欠陥の存在していないポリ(シリレンエチニレンフェニレンエチニレン)類。

【請求項7】 構造式(1B)

【化13】



(上式中、フェニレン基はo体、m体又はp体のいずれかであり、フェニレン基の置換基Rはハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のフェノキシ基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20の芳香族基、炭素数2~20の二置換アミノ基又はケイ素数1~10のシラニル基であり、置換基Rの炭素に結合している水素原子はその一部又は全部がハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基又はシラニル基で置換されていてもよく、nは0~4の整数である。シリレン基の置換基R'は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基又は炭素数6~20の芳香族基である。置換基R'の炭素に結合している水素原子はその一部又は全部がハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基又はシラニル基で置換されていてもよい。)で表される繰り返し単

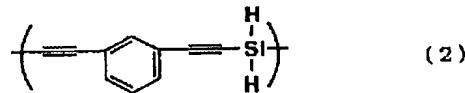
40

50

位を有するポリ(シリレンエチニレンフェニレンエチニレン)類を、50ないし700°Cの温度で熱処理することによって得られる硬化物。

【請求項8】 ポリ(シリレンエチニレンフェニレンエチニレン)類が構造式(2)

【化14】



で表される繰り返し単位を有するポリ(シリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン)である請求項7記載の硬化物。

【請求項9】 ポリ(シリレンエチニレンフェニレンエチニレン)類が重量平均分子量500~1,000,000のものである請求項7又は8記載の硬化物。

【請求項10】 熱処理を100ないし400°Cの温度

で行うことによって得られる請求項7～9の何れかに記載の硬化物。

【請求項11】 熱処理を空気、窒素又は不活性ガス雰囲気中で行うことによって得られる請求項7～10の何れかに記載の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱性ポリマーとし、また導電性ポリマー、発光素子材料、非線形素子材料として有用な、新規な含ケイ素ポリマーとその製造方法、及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、耐熱性のポリマーに関する研究が盛んであり、ポリイミドに代表されるような種々の炭素系ポリマー、あるいはシリコーン、ポリカルボシランなどのケイ素系ポリマーが研究されてきた。Si-OやSi-Cのように結合エネルギーが大きい結合や、Si-CIやSi-Hのように反応性にすぐれた結合が多いので分子設計が容易である、というようなケイ素系ポリマーの特性があるにもかかわらず、シリコーンを除くと耐熱性の含ケイ素ポリマーに関する研究例は少ない。ポリカルボシランの例としては、例えば構造式(6)

【0003】

【化15】



【0004】 (上式中、R'はメチル基又はフェニル基であり、Arは二価の芳香族基である。) で表される構造をもつ有機ケイ素高分子がPd触媒等を用いて合成されている。しかしこのような構造をもつ有機ケイ素高分子に関しては、利用可能な合成手段及び合成に必要な出发物質が限られていたため今日まで合成された化合物はわずかであった (Robert J. P. Corriu et al., Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters, Vol. 28, 431-437(1990) 等)。本発明者らは、主鎖にエチニレン基、芳香族基及びシリレン基をもつこれらのポリマーは高い耐熱性を発現するものと期待し、注目した。置換基が異なればポリマーの物性も大きく異なることが期待されるので、本発明者らはさらに新しい化合物の開発に注力してきた。特にケイ素上の置換基R'のいずれか一方又は両方が水素原子である化合物は、Si-H基とエチニレン基の間に架橋反応が進行するなどにより特異な物性の発現が期待できることからその開発に注力してきた。しかしながらこれらの化合物はSi-H結合の特殊な反応性のために、前掲の R. J. P. Corriuらの論文に記載された方法では合成が困難であった。

【0005】 Si-H結合をもつ化合物としては、カナダの J. F. Harrod らが塩化銅とアミン化合物を触媒に

用い、フェニルシランとm-ジエチルベンゼンとを脱水素重結合させることにより、ケイ素上の置換基R'がフェニル基と水素原子で、芳香族基Arがm-フェニレン基である化合物を合成した (Hua Qin Liu and John F. Harrod, The Canadian Journal of Chemistry, Vol. 68, 1100-1105)。しかしこの化合物はエチニレン基部分での副反応により、ポリマー主鎖に分歧や架橋による構造欠陥が高密度に存在した。これらの構造欠陥はポリマーの耐熱性、溶媒溶解性及び導電性などポリマーの特性に好ましからざる影響をあたえることから本発明者らは新たな製造方法を検討してきた。

【0006】 本発明者らは上述のような構造欠陥を含まない化合物の合成方法を鋭意検討した結果、マグネシアなどの固体塩基触媒を用いてフェニルシランとm-ジエチルベンゼンとを脱水素原子重結合させることにより、ケイ素上の置換基R'がフェニル基と水素原子で、芳香族基Arがm-フェニレン基で、かつ上述のような構造欠陥を含まないポリマーを製造できることを先に見いだした (特開平5-345825)。しかし、この方法では、R'が両方とも水素原子、あるいはひとつが水素原子でひとつがメチル基の場合にはガス状のモノマーを使用する必要があり、製造操作が煩雑になるなどの問題がある。

【0007】

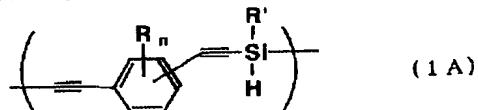
【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、新規な、且つ従来のポリマーより高度に耐熱性に優れた構造の含ケイ素ポリマー、及びその製造方法を提供することである。また本発明のその他の課題は、これらの含ケイ素ポリマーから得られる耐熱性に優れた軽量材料(硬化物)を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明の新規な含ケイ素ポリマーは、構造式(1A)

【0009】

【化16】



【0010】 (上式中、フェニレン基はo体、m体又はp体のいずれかであり、フェニレン基の置換基Rはハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のフェノキシ基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20の芳香族基、炭素数2～20の二置換アミノ基又はケイ素数1～10のシラニル基であり、置換基Rの炭素に結合している水素原子はその一部又は全部がハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基又はシラニル基で置換されていてもよく、nは0～4の整数である。シリレン基の置換基

9

R' は、フェニレン基がo体又はp体の場合には、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基又は炭素数6~20の芳香族基である。フェニレン基がm体かつnが0の場合には、置換基 R' は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基又は炭素数7~20の芳香族基であり、フェニレン基がm体でかつnが1から4の場合には、置換基 R' は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基又は炭素数6~20の芳香族基である。置換基 R' の炭素に結合している水素原子はその一部又は全部がハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基又はシラニル基で置換されていてもよい。) で表される繰り返し単位を有するポリ(シリレンエチレンフェニレンエチレン)類である。

【0011】また本発明の新規な製造方法は、構造式(3)

【0012】

【化17】



【0013】(上式中、フェニレン基はo体、m体又はp体のいずれかであり、フェニレン基の置換基 R' はハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のフェノキシ基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20の芳香族基、炭素数2~20の二置換アミノ基又はケイ素数1~10のシラニル基であり、置換基 R' の炭素に結合している水素原子はその一部又は全部がハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基又はシラニル基で置換されていてもよく、nは0~4の整数であり、XはC1、Br又はIのいずれかの原子である。) で表される有機マグネシウム試薬と構造式(4)

【0014】

【化18】



【0015】(上式中、置換基 R' は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基又は炭素数6~20の芳香族基である。置換基 R' の炭素に結合している水素原子はその一部又は全部がハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基又はシラニル基で置換されていてもよい。) で表されるジクロロシラン類と活性水素原子を有しない溶媒の存在下で反応させるこ

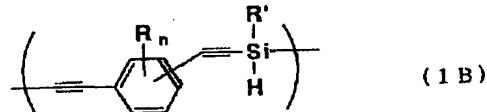
10

10

とを特徴とする構造式(1B)

【0016】

【化19】



【0017】(上式中、フェニレン基はo体、m体又はp体のいずれかであり、フェニレン基の置換基 R' はハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のフェノキシ基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20の芳香族基、炭素数2~20の二置換アミノ基又はケイ素数1~10のシラニル基であり、置換基 R' の炭素に結合している水素原子はその一部又は全部がハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基又はシラニル基で置換されていてもよく、nは0~4の整数である。シリレン基の置換基 R' は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基又は炭素数6~20の芳香族基である。置換基 R' の炭素に結合している水素原子はその一部又は全部がハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基又はシラニル基で置換されていてもよい。) で表される繰り返し単位を有するポリ(シリレンエチレンフェニレンエチレン)類である。

【0018】また本発明は、上述のごとく上記構造式(3)で表される有機マグネシウム試薬と上記構造式(4)で表されるジクロロシラン類と活性水素原子を有しない溶媒の存在下で反応させ、次いで構造式(5)

【0019】

【化20】



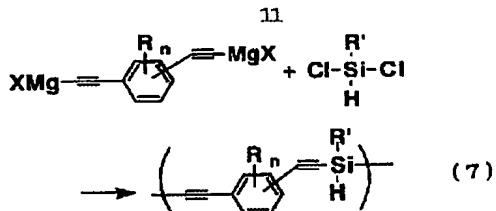
【0020】(上式中、 R^1 ~ R^3 は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20のフェニル基又はケイ素数1~10のシラニル基のいずれかであり、互いに異なっていても同じでもよい。) で表されるモノクロロシラン類を添加して処理し、その後ポリマーの末端を加水分解することを特徴とする上記構造式(1B)で表されるポリ(シリレンエチレンフェニレンエチレン)類の製造方法である。

【0021】本発明の製造方法の特徴は、要約すると、反応式(7)

【0022】

【化21】

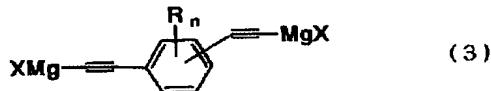
12



【0023】で表されるように、グリニャール試薬の一種である有機マグネシウム試薬とジクロロシラン類とを反応させ、交互に縮合させることによってポリ(シリレンエチレンフェニレンエチレン)類を製造することにある。本発明に用いられる有機マグネシウム試薬は構造式(3)

【0024】

【化22】



【0025】で表される化合物、いわゆるグリニャール試薬の一種である。ベンゼン環に結合する二つのエチニレン基の相対位置はo位、m位又はp位のいずれでもよい。またベンゼン環の残りの4個の水素原子はその一部又は全て（即ち、nは0～4である。）が、グリニャール試薬との反応に不活性な置換基Rで置換されていてもよく、そのような置換基RとしてはF、C1、Br又はIなどのハロゲン原子や、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基などが例として挙げられる炭素数1～20のアルキル基や、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが例として挙げられる炭素数1～20のアルコキシ基や、フェノキシ(-OC₆H₅)基、3,5-ジメチルフェノキシ(-OC₆H₃(Me)₂)基などが例として挙げられる炭素数6～20のフェノキシ基や、ビニル基、アリル基、シクロヘキセニル基などが例として挙げられる炭素数2～20のアルケニル基や、エチニル基、プロパルギル基、フェニルエチニル基などが例として挙げられる炭素数2～20のアルキニル基や、フェニル基、トルイル基、メシチル基などが例として挙げられる炭素数6～20の芳香族基や、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、メチルフェニルアミノ基などが例として挙げられる炭素数2～20の二置換アミノ基や、シリル(-SiH₃)基、ジシラニル(Si₂H₅)基、ジメチルシリル(-SiMe₂)基、トリメチルシリル(-SiMe₃)基、テトラメチルジシラニル(-SiMe₂)基などが例として挙げられるケイ素数1～10のシラニル基がある。また置換基Rの炭素に結合している水素原子はその一部又は全部が、F、C1、Br又はIなどのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのアルコキシ基、フェノキシ基、3,5-ジメチルフェノキシ基などのフェノキシ基、ジメチ

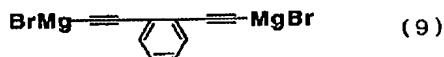
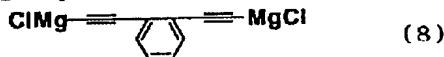
10

ルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、メチルフェニルアミノ基などの二置換アミノ基、又はシリル基、ジシラニル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、テトラメチルジシラニル基などシラニル基などの、グリニャール試薬との反応に不活性な置換基で置換されていてもよい。上記の構造式(3)において、XはC1、Br又はIのいずれかの原子である。XがFであるグリニャール試薬は製造が難しく産業上有用ではない。

【0026】本発明に用いられる有機マグネシウム試薬の例を挙げれば、構造式(8)～構造式(10)

【0027】

【化23】



【0028】などで表されるo-フェニレン基をもつ有機マグネシウム試薬や、構造式(11)～構造式(13)

【0029】

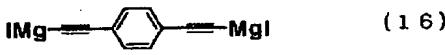
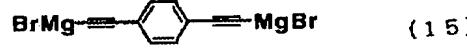
【化24】



【0030】などで表されるm-フェニレン基をもつ有機マグネシウム試薬や、構造式(14)～構造式(16)

【0031】

【化25】



40

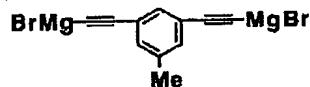
50

13

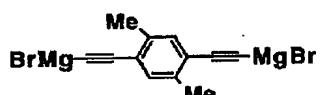
【0032】などで表されるp-フェニレン基をもつ有機マグネシウム試薬が挙げられる。またフェニレン基に置換基をもつ有機マグネシウム試薬の例としては構造式(17)～構造式(20)

【0033】

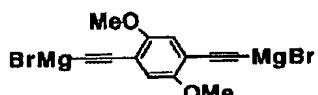
【化26】



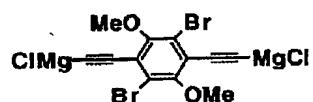
(17)



(18)



(19)

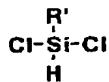


(20)

【0034】などで表される有機マグネシウム試薬が挙げられる。本発明に用いられるジクロロシラン類は構造式(4)

【0035】

【化27】



(4)

【0036】で表され、ここで置換基R'はグリニャール試薬との反応に不活性な置換基であり、そのような置換基は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基などが例として挙げられる炭素数1～20のアルキル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキセニル基などが例として挙げられる炭素数2～20のアルケニル基や、エチニル基、プロパルギル基、フェニルエチニル基などが例として挙げられる炭素数2～20のアルキニル基、フェニル基、トルイド基、メシチル基などが例として挙げられる炭素数6～20の芳香族基である。置換基R'が水素原子以外である場合、置換基R'は炭素と結合した水素原子を有しているが、この炭素と結合した水素原子の一部又は全部が、F、C1、Br又はIなどのハログン原子、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのアルコキシ基、フェノキシ基、ジ

40

50

メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、メチルフェニルアミノ基などの二置換アミノ基、又はシリル基、ジシラニル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、テトラメチルジシラニル基などシラニル基などの、グリニヤール試薬との反応に不活性な置換基で置換されていてもよい。

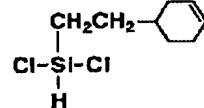
【0037】ジクロロシラン類の代わりに、対応するジフロロシラン類やジブロモシラン類やショードシラン類を用いることもできるが、経済性の点からジクロロシラン類を用いることが好ましい。本発明に用いられるジクロロシラン類を以下に例を挙げて説明する：R'が水素原子であるジクロロシラン類はジクロロシラン(SiCl₂, H₂)である。

【0038】R'がアルキル基であるジクロロシラン類の例としては、ジクロロメチルシラン(MeSiCl₂, H)、ジクロロエチルシラン(EtSiCl₂, H)、ジクロロシクロヘキシルシラン(c-C₆H₁₁SiCl₂, H)、ジクロロシクロヘキシルシラン(c-C₆H₁₁SiCl₂, H)、ジクロロドデシルシラン(n-C₁₂H₂₅SiCl₂, H)、ジクロロ(クロロメチル)シラン(C₂C₁H₂SiCl₂, H)、ジクロロ(ジクロロメチル)シラン(CC₁Cl₂HSiCl₂, H)、ジクロロ(トリクロロメチル)シラン(CC₁Cl₂SiCl₂, H)、ジクロロ(トリフルオロメチル)シラン(CF₃SiCl₂, H)、ジクロロ(2-トリフルオロメチルエチル)シラン(CF₃(CH₂)₂SiCl₂, H)、ジクロロメトキシメチルシラン(CH₃OCH₂SiCl₂, H)、ジクロロ(3-メトキシプロピル)シラン(CH₃O(CH₂)₂SiCl₂, H)、ジクロロ(3-(N,N-ジエチルアミノ)プロピル)シラン(Et₂N(CH₂)₂SiCl₂, H)などが挙げられる。

【0039】R'がアルケニル基であるジクロロシラン類の例としては、ジクロロビニルシラン(CH₂=CHSiCl₂, H)、アリルジクロロシラン(CH₂=CHCH₂SiCl₂, H)、構造式(21)

【0040】

【化28】



(21)

【0041】で表されるジクロロ(2-(3-シクロヘキセニル)エチル)シランなどが挙げられる。R'がアルケニル基であるジクロロシラン類の例としては、ジクロロエチニルシラン(CH≡CSiCl₂, H)、ジクロロプロパルギルシラン(CH≡CCH₂SiCl₂, H)、ジクロロ(フェニルエチニル)シラン(PhC≡CSiCl₂, H)などが挙げられる。

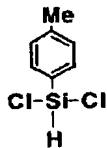
【0042】R'が芳香族基であるジクロロシラン類の

15

例としては、ジクロロフェニルシラン (PhSiCl_2 , H)、構造式 (22)

【0043】

【化29】

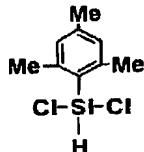


(22)

【0044】で表されるジクロロ-p-トルイルシラン、構造式 (23)

【0045】

【化30】

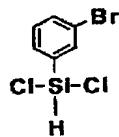


(23)

【0046】で表されるジクロロメシチルシラン、ジクロロベンジルシラン ($\text{PhCH}_2\text{SiCl}_2$, H)、ジクロロ (2-フェニルエチル) シラン ($\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2$, H)、ジクロロ (3-フェニルプロピル) シラン ($\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_2$, H)、構造式 (24)

【0047】

【化31】

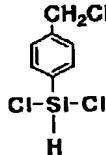


(24)

【0048】で表されるジクロロ (m-ブロモ) フェニルシラン、構造式 (25)

【0049】

【化32】



(25)

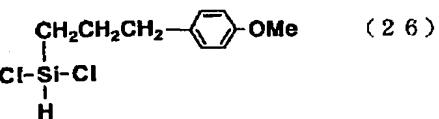
【0050】で表されるジクロロ (p-クロロメチル) フェニルシラン、構造式 (26)

【0051】

【化33】

(10)

16



【0052】で表されるジクロロ (3-(4-メトキシフェニル) プロピル) シランなどが挙げられる。本発明において後処理に用いられるモノクロロシラン類は構造式 (5)

【0053】

【化34】



【0054】で表され、ここで置換基 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシリル基などの炭素数1~20のアルキル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキセニル基などの炭素数2~20のアルケニル基、エチニル基、プロパルギル基、フェニルエチニル基などの炭素数2~20のアルキニル基、フェニル基、トルイル基、メシチル基などの炭素数6~20の芳香族基、シリル基、ジシラニル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、テトラメチルジシラニル基などのケイ素数1~10のシラニル基のいずれかであり、互いに異なっていても同じでもよい。モノクロロシラン類の例を挙げればクロロトリメチルシラン (Me_3SiCl)、クロロジメチルシラン (Me_2SiCl)、クロロメチルシラン (MeSiCl_2)、クロロトリエチルシラン (Et_3SiCl)、クロロジエチルシラン (Et_2SiCl)、クロロエチルシラン (EtSiCl_2)、クロロシクロヘキシリルシラン ($c-\text{C}_6\text{H}_11\text{SiCl}_2$)、クロロオクチルシラン ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SiCl}_2$)、クロロジメチルビニルシラン ($\text{Me}_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiCl}_2$)、クロロエチニルジメチルシラン ($\text{Me}_2(\text{HC}\equiv\text{C})\text{SiCl}_2$)、クロロジメチルフェニルシラン ($\text{Me}_2\text{PhSiCl}_2$)、クロロフェニルシラン (PhSiCl_2)、クロロベンタメチルジシラン (($\text{Me}_2\text{Si})_2\text{Me}_2\text{SiCl}_2$) 等がある。

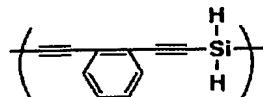
【0055】本発明の製造方法においては、目的とする含ケイ素ポリマーの構造に応じて上に挙げたような有機マグネシウム試薬及びジクロロシラン類から各々の試薬を選び、反応させることにより製造することができる。以下に有機マグネシウム試薬とジクロロシラン類との組合せ及びその組合せで生成する含ケイ素ポリマーを例示して説明するが、本発明により得られる化合物は、もとより以下の例に限定されるものではない。例えば、構造式 (8)、構造式 (9) 又は構造式 (10) で表される o-フェニレン基をもつ有機マグネシウム試薬とジクロロシラン (SiCl_2H_2) とからは、構造式 (2)

17

7)

【0056】

【化35】

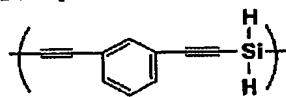


(27)

【0057】で表されるポリ(シリレンエチニレン-1, 2-フェニレンエチニレン)が合成される。構造式(11)、構造式(12)又は構造式(13)で表されるm-フェニレン基をもつ有機マグネシウム試薬とジクロロメチルシラン(SiCl₂, H₂)とからは、構造式(2)

【0058】

【化36】



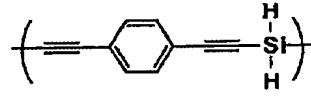
(2)

【0059】で表されるポリ(シリレンエチニレン-1, 3-フェニレンエチニレン)が合成される。構造式(14)、構造式(15)又は構造式(16)で表されるp-フェニレン基をもつ有機マグネシウム試薬とジクロロシラン(SiCl₂, H₂)とからは、構造式(2)

8)

【0060】

【化37】



(28)

【0061】で表されるポリ(シリレンエチニレン-1, 4-フェニレンエチニレン)が合成される。また構造式(8)、構造式(9)又は構造式(10)で表されるo-フェニレン基をもつ有機マグネシウム試薬とジクロロメチルシラン(MeSiCl₂, H)とからは、構造式(29)

【0062】

【化38】



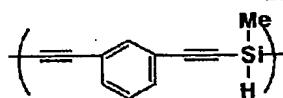
(29)

【0063】で表されるポリ(メチルシリレンエチニレン-1, 2-フェニレンエチニレン)が合成される。構造式(11)、構造式(12)又は構造式(13)で表されるm-フェニレン基をもつ有機マグネシウム試薬とジクロロメチルシラン(MeSiCl₂, H)とからは、構造式(30)

【0064】

【化39】

18

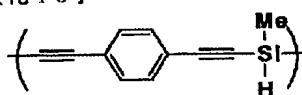


(30)

【0065】で表されるポリ(メチルシリレンエチニレン-1, 3-フェニレンエチニレン)が合成される。構造式(14)、構造式(15)又は構造式(16)で表されるp-フェニレン基をもつ有機マグネシウム試薬とジクロロメチルシラン(MeSiCl₂, H)とからは、構造式(31)

【0066】

【化40】

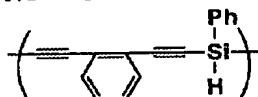


(31)

【0067】で表されるポリ(メチルシリレンエチニレン-1, 4-フェニレンエチニレン)が合成される。また構造式(8)、構造式(9)又は構造式(10)で表されるo-フェニレン基をもつ有機マグネシウム試薬とジクロロフェニルシラン(PhSiCl₂, H)とからは、構造式(32)

【0068】

【化41】

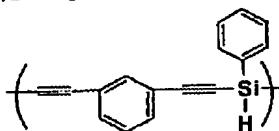


(32)

【0069】で表されるポリ(フェニルシリレンエチニレン-1, 2-フェニレンエチニレン)が合成される。構造式(11)、構造式(12)又は構造式(13)で表されるm-フェニレン基をもつ有機マグネシウム試薬とジクロロフェニルシラン(PhSiCl₂, H)とからは、構造式(33)

【0070】

【化42】



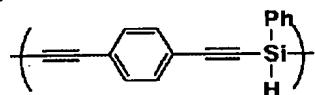
(33)

【0071】で表されるからはポリ(フェニルシリレンエチニレン-1, 3-フェニレンエチニレン)が合成される。構造式(14)、構造式(15)又は構造式(16)で表されるp-フェニレン基をもつ有機マグネシウム試薬とジクロロフェニルシラン(PhSiCl₂, H)とからは、構造式(34)

【0072】

【化43】

(11)

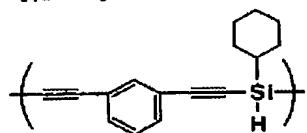


(34)

【0073】で表されるポリ(フェニルシリレンエチレン-1, 4-フェニレンエチレン)が製造される。上記した以外の含ケイ素ポリマーについても、上記で例示したと同様に、各々のポリマーに対応する有機マグネシウム試薬とジクロロシラン類とを用いることにより合成することができる。いくつかの例を以下に挙げる。シリレン基の置換基R'がアルキル基である化合物の例としては、構造式(35)

【0074】

【化44】

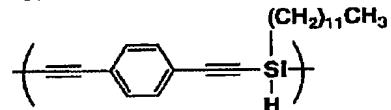


(35)

【0075】で表されるポリ(シクロヘキシルシリレンエチレン-1, 3-フェニレンエチレン)、構造式(36)

【0076】

【化45】



(36)

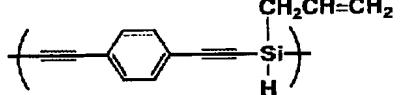
【0077】で表されるポリ(ドデシルシリレンエチレン-1, 4-フェニレンエチレン)などが挙げられる。シリレン基の置換基R'がアルケニル基である化合物の例としては、構造式(37)

【0078】

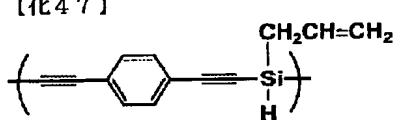
10 【0079】で表されるポリ(ビニルシリレンエチレン-1, 3-フェニレンエチレン)、構造式(38)

【0080】

【化47】



(37)

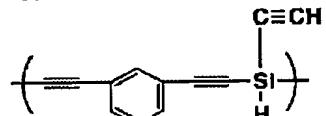


(38)

【0081】で表されるポリ(アリルシリレンエチレン-1, 4-フェニレンエチレン)などが挙げられる。シリレン基の置換基R'がアルキニル基である化合物の例としては、構造式(39)

【0082】

【化48】

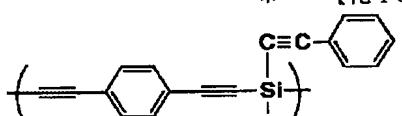


(39)

【0083】で表されるポリ(エチニルシリレンエチレン-1, 3-フェニレンエチレン)、構造式(40)

【0084】

【化49】



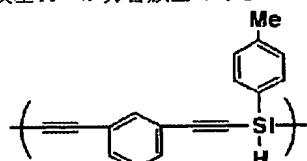
(40)

【0085】で表されるポリ(フェニルエチニルシリレンエチレン-1, 4-フェニレンエチレン)などが挙げられる。シリレン基の置換基R'が芳香族基である※

※化合物の例としては、構造式(41)

【0086】

【化50】



(41)

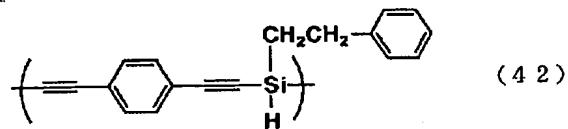
【0087】で表されるポリ(p-トルイルシリレンエチレン-1, 3-フェニレンエチレン)、構造式(42)

【0088】

【化51】

(12)

21

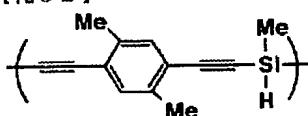


22

【0089】で表されるポリ(フェニルシリレンエチレン-1,4-フェニレンエチレン)などが挙げられる。またフェニレン基の水素原子が置換基Rで置換した化合物の例としては、構造式(43)

【0090】

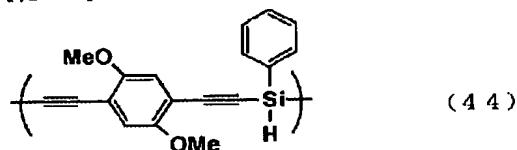
【化52】



【0091】で表されるポリ(メチルシリレンエチレン-1,4-(2,5-ジメチルフェニレン)エチレン)、構造式(44)

【0092】

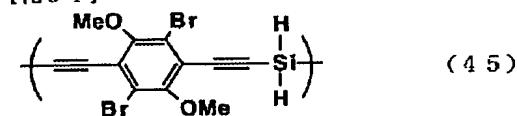
【化53】



【0093】で表されるポリ(フェニルシリレンエチレン-1,4-(2,5-ジメトキシフェニレン)エチレン)、構造式(45)

【0094】

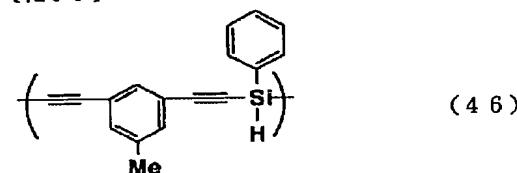
【化54】



【0095】で表されるポリ(シリレンエチレン-1,4-(2,5-ジメトキシ-3,6-ジブロモフェニレン)エチレン)、構造式(46)

【0096】

【化55】



【0097】で表されるポリ(フェニルシリレンエチレン-1,3-(5-メチルフェニレン)エチレン)などが挙げられる。またシリレン基の置換基R'の水素原子はさらにハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ

10

20

30

30

40

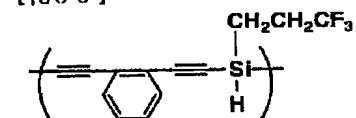
40

50

基、二置換アミノ基、シラニル基などで置換されていてもよく、例としては、構造式(47)

【0098】

【化56】



【0099】で表されるポリ(3,3,3-トリフロロプロピルシリレンエチレン-1,2-フェニレンエチレン)などが挙げられる。本発明におけるポリ(シリレンエチレンフェニレンエチレン)類の製造方法をさらに具体的に説明する。反応装置は、例えば原料の貯蔵容器、原料の流量を制御しつつ反応容器に供給する部分、溶媒を反応容器に供給する部分、反応容器、反応容器の内圧を一定の圧力に保つ装置、反応容器内から蒸発して出てきた溶媒を冷却し反応容器内へ還流させる装置、反応容器内部の攪拌装置、反応容器の温度を測定し制御する装置などからなる。

【0100】操作は、上述の反応容器内に乾燥した溶媒と、原料である有機マグネシウム試薬かジクロロシラン類の何れか一方を満たし、反応容器内容物の温度を反応温度に制御し且つ反応容器内容物を十分に攪拌しつつ、もう一方の原料を反応温度が上昇し過ぎない様に流量を制御しつつ導入する。もしくは、上述の反応容器内に乾燥した溶媒を満たし、反応容器内容物の温度を反応温度に制御し且つ反応容器内容物を十分に攪拌しつつ、原料である有機マグネシウム試薬及びジクロロシラン類の各々を、反応温度が上昇し過ぎない様に流量を制御しつつ反応容器内に導入する。原料としてジクロロシラン(SiCl₄, H₂)を用いる場合には、ジクロロシランは常温常圧では気体なので、反応容器内への導入方法は導入管の開口部を溶媒の液面下に設置し、導入されたジクロロシランが溶媒と充分に接触しうるようになることが操作上必須ではないが好ましい。両原料の混合が終了したら、反応容器内容物の温度を後反応温度に制御しつつさらに攪拌を続ける。所定の反応時間後、反応液に所定の後処理を施した後、反応生成物と副生成物、溶媒等とを分離、精製する。

【0101】原料として用いる有機マグネシウム試薬はアセチレン化合物のグリニヤール試薬として一般に広く知られており、その合成方法も通常のグリニヤール反応に用いる場合と同様であり、特に限定するものではない。原料として用いる有機マグネシウム試薬とジクロロ

シラン類との比率は、有機マグネシウム試薬 1mol に対してジクロロシラン類 $0.5\sim 2\text{mol}$ 、より好ましくは $0.7\sim 1.3\text{mol}$ が適当である。

【0102】溶媒としては、グリニャール反応に通常用いられるような、テトラヒドロフラン（以後THFと略称する）、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロビラン、イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテルなどが例として挙げられるエーテル系溶媒や、n-ペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタンなどが例として挙げられる飽和炭化水素系溶媒や、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンなどが例として挙げられる芳香族系炭化水素系溶媒などの、グリニャール試薬と反応しうる活性水素原子を有していない溶媒が有效地に用いられる。なかでも反応の操作の容易さや反応の活性の高さなどからエーテル系溶剤がより好ましい。また溶媒中の水分は反応を阻害するので、反応に用いる溶媒は予め脱水し、蒸留したものを用いることが好ましい。脱水方法は特に限定されるものではないが、例えば金属水素化物などの乾燥剤を用いるなどの常用手段により脱水乾燥される。

【0103】溶媒の量は原料のジクロロシラン類 1g に対して $5\sim 500\text{ml}$ 、より好ましくは $5\sim 100\text{ml}$ が適当である。反応温度は、反応容器への原料の導入時には $-80\sim 120^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $-30\sim 40^\circ\text{C}$ が適当である。後反応時には $-80\sim 120^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $0\sim 80^\circ\text{C}$ が適当である。

【0104】反応圧力は、減圧、常圧、加圧いずれでも良いが、常圧が好ましい。反応時間は仕込んだ原料や溶媒の量、後反応温度などにより異なるが、 $0.5\sim 100$ 時間が適当である。後処理について説明する。後処理の方法は、通常のグリニャール反応における生成物の後処理と同様な方法で行うことができる。いくつかの例を挙げる。後反応の終了した反応液中には若干の未反応のジクロロシラン類が残存している。また生成したポリマーの末端にもまだ加水分解性の高いクロロ基が残っている。そこで加水分解処理に先だって、メタノールなどのアルコール類やメチルリチウム等の有機金属試薬をキャップ剤として少量加えて $-30^\circ\text{C}\sim$ 室温で数分～数時間反応させ、かかる後に塩化アンモニウム水溶液や塩酸水溶液などを用いての通常のグリニャール反応後の加水分解処理を行うことが一般に知られている（参考文献：J. L. Brefort et al., Organometallics, Vol.11, 2500 (1992) 等）。また上記のような後処理を実施する前の反応液に、モノクロロシラン類を添加した後に、飽和塩化アンモニウム水溶液や酸性水溶液を用いての加水分解処理を行うこともポリマーを安定化させる効果があることを本発明者らは見いだした。添加するモノクロロシランの量は原料のジクロロシラン類 1mol 当たり $0.01\sim 100\text{mol}$ 程度、より好ましくは $0.1\sim 10\text{mol}$ 程度が適当である。酸性水溶液の種類は特に限定さ

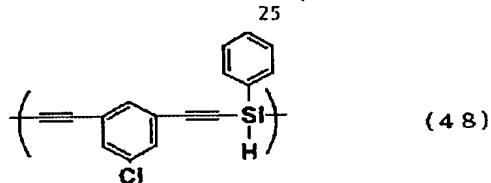
れるものではないが、塩酸、硫酸や酢酸などの $0.01\sim 10$ 規定程度、より好ましくは $0.1\sim 1$ 規定程度の濃度の酸性水溶液が有効に用いられる。加水分解に用いる水溶液の量は、特に限定されるものではないが、反応液の1リットル当たり $0.1\sim 100$ リットル程度、より好ましくは $0.2\sim 10$ リットル程度が適当である。キャップ剤等を用いずに後反応後すぐに加水分解することももちろん可能である。ただしその場合はシロキサンを含むポリマーが得られることがある。

【0105】反応生成物の分離、精製方法は特に限定されるものではなく、通常のグリニャール反応による生成物の分離、精製と同様な方法で行うことができる（上記の参考文献等）。一例をあげて説明する。後処理後の反応液は有機相と水相とに相分離するので、有機相を分別するのは容易である。相分離が不十分の場合は、反応液にベンゼンやn-ヘキサンなどの極性の低い有機溶剤を混合することにより相分離をさらに容易にすることができる。分別した有機相に対して硫酸ナトリウムなどの中性ないし弱酸性の乾燥剤による脱水等の通常の乾燥処理を施した後、乾燥剤を濾過などにより除去し、溶媒を減圧留去などの手段により分離して粗ポリマーを得る。この粗ポリマーは貧溶媒に分散、沈殿させることにより精製することができる。

【0106】製造されたポリマーの分子量は、原料の比率、溶媒の量、溶媒の種類、反応温度などにもよるが、ゲル透過クロマトグラフィー（以下GPCと略称する。）による重量平均分子量としてポリスチレンを基準にして一般的に約 $500\sim 1,000,000$ の範囲にあった。また、本発明の新規なポリ（シリレンエチニレンフェニレンエチレン）類は前記の構造式（3）で表される有機マグネシウム試薬と前記の構造式（4）で表されるジクロロシラン類と活性水素原子を有しない溶媒の存在下で反応させることによって得られた構造式（1B）で表される繰り返し単位を有し、ポリマー主鎖に分岐や架橋による構造欠陥の存在していないポリ（シリレンエチニレンフェニレンエチレン）類である。具体的には、上記において例示した構造式（2）、構造式（27）、構造式（28）、構造式（29）、構造式（30）、構造式（31）、構造式（32）、構造式（33）、構造式（34）、構造式（35）、構造式（36）、構造式（37）、構造式（38）、構造式（39）、構造式（40）、構造式（41）、構造式（42）、構造式（43）、構造式（44）、構造式（45）、構造式（46）又は構造式（47）、構造式（48）

【0107】

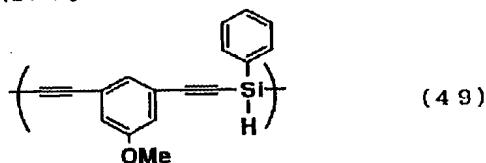
【化57】



[0108] 構造式 (49)

[0109]

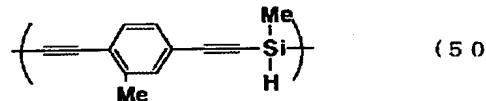
[158]



[0110] 構造式 (50)

[0 1 1 1]

【化59】



〔0112〕で表される繰り返し単位を有するポリ(シリレンエチニレンフェニレンエチニレン)類が挙げられる。本発明におけるポリ(シリレンエチニレンフェニレンエチニレン)類はこれらの構造式で表される繰り返し単位を主成分とするもので、具体的には分子鎖の半分以上、好ましくは2/3以上を占めるもので、部分的に他の繰り返し単位を含んでいても良い。

【0113】次に本発明における硬化物について説明する：本発明の硬化物は、前記の構造式（1B）で表される繰り返し単位を有するポリ（シリレンエチニレンフェニレンエチニレン）類を50ないし700°Cの温度で熱処理することによって得られる硬化物である。ポリ（シリレンエチニレンフェニレンエチニレン）類の重量平均分子量は、特には制限はないが、好ましくは、500ないし1,000,000である。また、構造式（2）で表される繰り返し単位を有するポリ（シリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン）を、50ないし700°Cの温度で熱処理することによって得られる硬化物は、耐熱性が特に高いので好ましい。

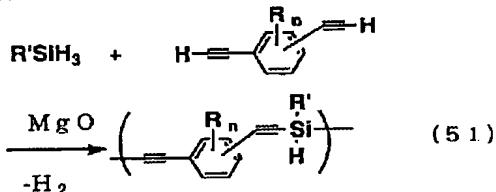
【0114】硬化物の製造法を具体的に説明する：本発明の硬化物は、前記の構造式（1B）で表される繰り返し単位を有するポリ（シリレンエチニレンフェニレンエチニレン）類を、空気、窒素又は不活性ガス雰囲気中で熱処理することにより得られる。ここで用いるポリ（シリレンエチニレンフェニレンエチニレン）類は、構造式（1B）で表される繰り返し単位を主成分とするものであり、少なくともこの繰り返し単位を1/2以上含むものである。実用的には、構造式（1B）で表される繰り

返し単位を有するポリ(シリレンエチニレンフェニレンエチニレン)類を単独で用いることが望ましいが、他の種々の高分子化合物と共に存させて用いることも可能である。

【0115】前記の構造式(1B)で表される繰り返し単位を有するポリ(シリレンエチニレンフェニレンエチニレン)類は、その製造方法については特に限定されるものではなく、本発明の製造方法である前記の反応式(7)による前記構造式(3)で表される有機マグネシウム試薬と前記構造式(4)で表されるジクロロシラン類との反応によって得られたものであっても、または、反応式(5)1

[0116]

[化60]



〔0117〕で示されるように、塩基性金属酸化物を用いたヒドロシラン類とジエチル化合物との脱水素重結合反応によって得られたものであってもよい。塩基性金属酸化物は、単一の金属原子からなる塩基性酸化物とその塩基性酸化物を含む複合酸化物とに大別できる。塩基性酸化物の具体例としては、アルカリ金属酸化物 (Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O)、アルカリ土類金属酸化物 (BeO , MgO , CaO , SrO , BaO , RaO)、ランタノイド酸化物 (La_2O_3 , CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3)、酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化トリウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハafニウム、酸化銅、酸化亜鉛、酸化カドミウムなどがある。

27

$-Al_2O_3$ 、 Sc_2O_3 、 $-Al_2O_3$ 、 Y_2O_3 、 $-Al_2O_3$ 、 $Th_2O-Al_2O_3$ 、 $Zr_2O-Al_2O_3$ 、 $ZnO-Al_2O_3$ などがある。

【0119】またマグネシアとの複合酸化物としては、 Li_2O-MgO 、 Na_2O-MgO 、 K_2O-MgO 、 Rb_2O-MgO 、 Cs_2O-MgO 、 $BeO-MgO$ 、 $CaO-MgO$ 、 $SrO-MgO$ 、 $BaO-MgO$ 、 La_2O_3-MgO 、 Sc_2O_3-MgO 、 Y_2O_3-MgO 、 Th_2O-MgO 、 TiO_2-MgO 、 Zr_2O-MgO 、 $ZnO-MgO$ などがあり、シリカ-アルミナとの複合酸化物としては、 $Li_2O-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $Na_2O-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $K_2O-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $Rb_2O-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $Cs_2O-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $BeO-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $SrO-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $BaO-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $La_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $Sc_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $Th_2O-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $ZnO-SiO_2-Al_2O_3$ などがあり、シリカ-マグネシアとの複合酸化物としては、 Li_2O-SiO_2-MgO 、 Na_2O-SiO_2-MgO 、 K_2O-SiO_2-MgO 、 Rb_2O-SiO_2-MgO 、 Cs_2O-SiO_2-MgO 、 $BeO-SiO_2-MgO$ 、 $CaO-SiO_2-MgO$ 、 $SrO-SiO_2-MgO$ 、 $BaO-SiO_2-MgO$ 、 $La_2O_3-SiO_2-MgO$ 、 $Sc_2O_3-SiO_2-MgO$ 、 $Y_2O_3-SiO_2-MgO$ 、 Th_2O-SiO_2-MgO 、 Zr_2O-SiO_2-MgO 、 $ZnO-SiO_2-MgO$ などがある。

【0120】またマグネシア-アルミナとの複合酸化物としては、 $Li_2O-MgO-Al_2O_3$ 、 $Na_2O-MgO-Al_2O_3$ 、 $K_2O-MgO-Al_2O_3$ 、 $Rb_2O-MgO-Al_2O_3$ 、 $Cs_2O-MgO-Al_2O_3$ 、 $BeO-MgO-Al_2O_3$ 、 $CaO-MgO-Al_2O_3$ 、 $SrO-MgO-Al_2O_3$ 、 $BaO-MgO-Al_2O_3$ 、 $La_2O_3-MgO-Al_2O_3$ 、 $Sc_2O_3-MgO-Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3-MgO-Al_2O_3$ 、 $Th_2O-MgO-Al_2O_3$ 、 $Zr_2O-MgO-Al_2O_3$ 、 $ZnO-MgO-Al_2O_3$ などがある。

【0121】通常これらの金属酸化物は、使用前に活性化処理される。例えば100~800°Cの温度範囲で、空気中、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス中又は減圧下にて、好ましくは1~5時間熱処理した後に使用される。また目的とする金属酸化物は、相当する金属の硝酸塩、炭酸塩、磷酸塩又は水酸化物等を上述の条件で熱分解することによっても製造される。

28

【0122】本発明の硬化物を製造する際には、ポリ(シリレンエチニレンフェニレンエチニレン)類を溶融した後にあるいは溶媒に溶解させた後に、種々の形状物(成型体、フィルム、繊維等)に成形し、空気、窒素又はアルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気中にて加熱する。加熱温度は50~700°C、好ましくは100~400°C、さらに好ましくは150~350°Cである。加熱時間については特に制限はないが、一般的には1分~100時間である。温度や時間は、含ケイ素高分子化合物の種類、形状、形態及び硬化物の使用目的によって異なる。また含ケイ素高分子化合物とポリイミド、ポリアミド、フェノール樹脂、エボキシ樹脂、ポリエーテルエステルケトン、ポリスルホン、ポリオキサジアゾールなどの種々の高分子化合物を共存させて行うこともできる。

【0123】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明する:

実施例1

ポリ(シリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン)の製造例:まず有機マグネシウム試薬の合成について述べる。300mlの四口フラスコにフレーク状のマグネシウム金属1.21g(49.8mmol)を入れ、乾燥窒素でフラスコ内を置換した。水素化リチウムアルミニウムで乾燥し単蒸留したTHFの20mlを同フラスコ内に仕込み、沃素の小片を一個加えて攪拌しマグネシウムを活性化した。これに臭化エチル4.91g(45.1mmol)のTHF(20ml)溶液を室温でゆっくり(約20分間かけて)滴下し、さらに加熱しリフラックス状態で2時間反応させてエチル臭化マグネシウムを得た。これに、攪拌しながら室温で、p-ジエチニルベンゼン2.77g(22.0mmol)のTHF(30ml)溶液を20分間かけて滴下し、さらに加熱しリフラックス状態で1時間反応させて目的の有機マグネシウム試薬(22.0mmol)を得た。

【0124】次にポリマーの合成について述べる。反応は上述の有機マグネシウム試薬の合成に引き続き行った。上述の有機マグネシウム試薬の入ったフラスコに、室温で攪拌しながら、ジクロロシラン2.22g(22.0mmol)を20分間かけてバーリングした。バーリングの終了直前に有機マグネシウム試薬の白色沈殿が消失し、液はほぼ透明になった。さらに加熱しリフラックス状態で1時間反応させた。続いて後処理を行った。トリメチルシリルクロライド(Me₃SiCl)5.45g(50mmol)を反応液に加えてさらに1時間、リフラックスさせながら攪拌した。フラスコを室温に戻した。別の500mlフラスコに0.5規定の塩酸水溶液300mlを満たし氷冷した。500mlフラスコに滴下ロートを接着し、300mlフラスコ内の反応液をこの滴下ロートに移し、塩酸水溶液を攪拌しながらこれに滴下ロート内の反応液をゆっくり(30分間か

50

けて) 滴下した。油相を分液ロートを用いて分取し、硫酸ナトリウムを加えて一晩放置して乾燥させた。ガラスフィルターで溶液を濾過し乾燥剤を除いた。溶液からエバボレーターを用いて溶媒を留去すると粘稠なオイル状の粗生成物を得た。これに乾燥したn-ヘキサン(50m1)を加え攪拌した。目的のポリマーはn-ヘキサンに不溶なので沈殿した。この沈殿を濾過、乾燥して収量1.52g(収率4.5%)で目的のポリマーを得た。ポリマーは淡黄色の固体で、GPCによる重量平均分子量は5,900、数平均分子量は2,400であった。

【0125】以下に製造されたポリマーの分析値を記す。

(1) 元素分析 (C₁₀H₆Si) : C:77.81% (理論値77.87%)、H:3.95% (理論値3.92%)、Si:18.12% (理論値18.21%)。

(2) IR (試料はS i ウエハ上のキャストフィルム) cm⁻¹ : 3294(w)、2957(w)、2926(w)、2189(m)、2166(s, Si-H)、1496(m)、1237(m)、1222(m)、934(m)、847(s, Si-H)、824(m)、620(m) (図1)。

(3) ¹H-NMR(500MHz, CDCl₃) δ : 7.49(s, 4H, フェニレン基の水素原子)、4.57(s, 2H, Si-H)。

(4) ¹³C-NMR(500MHz, CDCl₃) δ : 132.1, 122.9, 107.5, 85.2。132.1, 122.9ppmはベンゼン環の炭素、107.5, 85.2ppmはエチニレン基の炭素である。

(5) ²⁹Si-NMR(500MHz, CDCl₃) δ : -84.0(t, J_{Si-H}=230Hz)。²⁹Si-NMRのプロトンノンデカップリング測定によると、²⁹Si-NMRのシグナルは三重項に分裂しており、シリレン基(-Si(H)₂-)であることが解る。

【0126】実施例2

ポリ(メチルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン)の製造例：まず有機マグネシウム試薬の合成について述べる。200m1の四口フラスコにフレーク状のマグネシウム金属1.21g(4.9, 8mmol)を入れ、乾燥窒素でフラスコ内を置換した。水素化リチウムアルミニウムで乾燥し単蒸留したTHFの20m1を同フラスコ内に仕込み、沃素の小片を一個加えて攪拌しマグネシウムを活性化した。これに臭化エチル5.25g(4.8, 2mmol)のTHF(20m1)溶液を室温でゆっくり(約20分間かけて)滴下し、さらに加熱しリフラックス状態で2時間反応させてエチル臭化マグネシウムを得た。これに、攪拌しながら室温で、p-ジエチニルベンゼン3.03g(24.0mmol)のTHF(20m1)溶液を20分間かけて滴下し、さらに加熱しリフラックス状態で1.5時間反応させて目的の有機マグネシウム試薬(24.0mmol)を得た。

【0127】次にポリマーの合成について述べる。反応は上述の有機マグネシウム試薬の合成に引き続き行った。上述の有機マグネシウム試薬の入ったフラスコに、室温で攪拌しながら、ジクロロメチルシラン2.76g(23.8mmol)のTHF(20m1)溶液を30

分間かけて滴下し、さらに加熱しリフラックス状態で2時間反応させた。続いて後処理を行った。まずフラスコを氷冷し、攪拌しながら反応液を10°C以下に保つようにゆっくりとメタノール1m1を滴下した。滴下後反応液を室温まで戻しながらさらに30分間攪拌した。再びフラスコを氷冷し、飽和塩化アンモニウム水溶液を約50m1加えて加水分解した。油相を分液ロートで分取し、硫酸ナトリウムを加えて一晩放置し乾燥させた。ガラスフィルターで溶液を濾過し乾燥剤を除いた。溶液からエバボレーターを用いて溶媒を留去すると粘稠なオイル状の粗生成物を得た。これを25m1のTHFに溶かし、メタノール中に分散し、沈殿させた。沈殿を濾過、乾燥して収量2.76g(収率6.8%)で目的のポリマーを得た。ポリマーは淡黄色の固体で、GPCによる重量平均分子量は28,000、数平均分子量は6,300であった。

【0128】以下に製造されたポリマーの分析値を記す。

(1) 元素分析 (C₁₁H₆Si) : C:78.12% (理論値78.52%)、H:4.74% (理論値4.79%)、Si:16.59% (理論値16.69%)。

(2) IR (試料はS i ウエハ上のキャストフィルム) cm⁻¹ : 3297(w)、2970(w)、2164(s, Si-H)、1497(m)、1254(m)、1223(m)、1103(m)、880(m)、839(s, Si-H)、806(m)、741(m) (図2)。

(3) ¹H-NMR(500MHz, CDCl₃) δ : 7.47(s, 4H, フェニレン基の水素原子)、4.62(q, 1H, Si-H)、0.54(d, 3H, CH₃)。

(4) ¹³C-NMR(500MHz, CDCl₃) δ : 132.0, 123.0, 106.4, 89.5, -2.7。132.0, 123.0ppmはベンゼン環の炭素、106.4, 89.5ppmはエチニレン基の炭素、-2.7ppmはメチル基の炭素である。

(5) ²⁹Si-NMR(500MHz, CDCl₃) δ : -60.6。プロトンデカップリング法(非NOEモード)を用いて測定。モデル化合物であるジ(フェニルエチニル)メチルシラン((PhC≡C)₂MeSiH)の²⁹Si-NMRは-60.6ppmであることからポリマー主鎖のケイ素と同定できる(図3)。

【0129】実施例3

ポリ(フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン)の製造例：まず有機マグネシウム試薬の合成について述べる。200m1の四口フラスコにフレーク状のマグネシウム金属1.22g(5.0, 2mmol)を入れ、乾燥窒素でフラスコ内を置換した。水素化リチウムアルミニウムで乾燥し単蒸留したTHFの20m1を同フラスコ内に仕込み、沃素の小片を一個加えて攪拌しマグネシウムを活性化した。これに臭化エチル4.95g(4.5, 4mmol)のTHF(20m1)溶液を室温でゆっくり(約20分間かけて)滴下し、さらに加熱しリフラックス状態で2時間反応させてエチル臭化マグネシウムを得た。これに、攪拌しながら室温

31

で、p-ジエチルベンゼン2.69g(21.3mmol)のTHF(20ml)溶液を20分間かけて滴下し、さらに加熱しリフラックス状態で1時間反応させて目的の有機マグネシウム試薬(21.3mmol)を得た。

【0130】次にポリマーの合成について述べる。反応は上述の有機マグネシウム試薬の合成に引き続き行った。上述の有機マグネシウム試薬の入ったフラスコに、室温で攪拌しながら、ジクロロフェニルシラン3.81g(21.5mmol)のTHF(20ml)溶液を25分間かけて滴下し、さらに加熱しリフラックス状態で2時間反応させた。続いて後処理を行った。まずフラスコを氷冷し、攪拌しながら反応液を10°C以下に保つようにゆっくりとメタノール1mlを滴下した。滴下後反応液を室温まで戻しながらさらに40分間攪拌した。再びフラスコを氷冷し、飽和塩化アンモニウム水溶液を約50ml加えて加水分解した。油相を分液ロートで分取し、硫酸ナトリウムを加えて一晩放置し乾燥させた。ガラスフィルターで溶液を濾過し乾燥剤を除いた。溶液からエバボレーターを用いて溶媒を留去すると粘稠なオイル状の粗生成物を得た。これを40mlのTHFに溶かし、メタノール中に分散し、沈殿させた。沈殿を濾過、乾燥して収量3.59g(収率73%)で目的のポリマーを得た。ポリマーは淡黄色の固体で、GPCによる重量平均分子量は33,000、数平均分子量は4,900であった。

【0131】以下に製造されたポリマーの分析値を記す。

(1) 元素分析(C₁₂H₁₀Si) : C:83.02% (理論値83.43%)、H:4.40% (理論値4.38%)、Si:12.08% (理論値12.19%)。

(2) IR (試料はSiウェハ上のキャストフィルム) cm⁻¹ : 3071-2962(w)、2163(s, Si-H)、1497(m)、1430(m)、1237(m)、1117(m)、822(s, Si-H)、756(m)、697(m) (図4)。

(3) ¹H-NMR(500MHz, CDCl₃) δ : 7.80-7.45(m, 9H, ベンゼン環の水素原子)、5.12(s, 1H, Si-H)。

(4) ¹³C-NMR(500MHz, CDCl₃) δ : 134.8、132.1、130.7、129.9、128.3、123.0、107.7、88.0。134.8、130.7、129.9、128.3ppmはフェニル基の炭素、132.1、123.0ppmはフェニレン基の炭素、107.7、88.0ppmはエチニレン基の炭素である。

(5) ²⁹Si-NMR(500MHz, CDCl₃) δ : -63.5。プロトンデカッピング法(非NOEモード)を用いて測定。モデル化合物であるジ(フェニルエチニル)フェニルシラン((PhC≡C)₂PhSiH)の²⁹Si-NMRは-63.6ppmであることからポリマー主鎖のケイ素と同定できる(図5)。

【0132】実施例4

ポリ(シリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン)の製造例: まず有機マグネシウム試薬の合成につ

32

いて述べる。300mlの四口フラスコにフレーク状のマグネシウム金属1.22g(50.2mmol)を入れ、乾燥窒素でフラスコ内を置換した。水素化リチウムアルミニウムで乾燥し単蒸留したTHFの20mlを同フラスコ内に仕込み、沃素の小片を一個加えて攪拌しマグネシウムを活性化した。これに臭化エチル4.91g(45.1mmol)のTHF(20ml)溶液を室温でゆっくり(約20分間かけて)滴下し、さらに加熱しリフラックス状態で2時間反応させてエチル臭化マグネシウムを得た。これに、攪拌しながら室温で、m-ジエチルベンゼン2.78g(22.0mmol)のTHF(30ml)溶液を20分間かけて滴下し、さらに加熱しリフラックス状態で1時間反応させて目的の有機マグネシウム試薬(22.0mmol)を得た。

【0133】次にポリマーの合成について述べる。反応は上述の有機マグネシウム試薬の合成に引き続き行った。上述の有機マグネシウム試薬の入ったフラスコに、室温で攪拌しながら、ジクロロシラン2.18g(21.6mmol)を20分間かけてパブリングした。パブリング終了直前に有機マグネシウム試薬の白色沈殿が消失し、液はほぼ透明になった。さらに加熱しリフラックス状態で1時間反応させた。続いて後処理を行った。トリメチルシリルクロライド(Me₃SiCl) 0.67g(6.2mmol)を反応液に加えてさらに1時間、リフラックスさせながら攪拌した。フラスコを室温に戻した。別の500mlフラスコに0.1規定の塩酸水溶液200mlを満たし氷冷した。500mlフラスコに滴下ロートを装着し、300mlフラスコ内の反応液をこの滴下ロートに移し、塩酸水溶液を攪拌しながらこれに滴下ロート内の反応液をゆっくり(30分間かけて)滴下した。油相を分液ロートを用いて分取し、硫酸ナトリウムを加えて一晩放置し乾燥させた。ガラスフィルターで溶液を濾過し乾燥剤を除いた。溶液からエバボレーターを用いて溶媒を留去すると粘稠なオイル状の粗生成物を得た。これを40mlのTHFに溶かし、メタノール中に分散し、沈殿させた。沈殿を濾過、乾燥して収量1.15g(収率34%)で目的のポリマーを得た。ポリマーは淡黄色の固体で、GPCによる重量平均分子量は9,800、数平均分子量は3,100であった。

【0134】以下に製造されたポリマーの分析値を記す。

(1) 元素分析(C₁₂H₁₀Si) : C:77.91% (理論値77.87%)、H:3.96% (理論値3.92%)、Si:18.10% (理論値18.21%)。

(2) IR (試料はSiウェハ上のキャストフィルム) cm⁻¹ : 3299(w)、3065(w)、2963(w)、2160(s, Si-H)、1593(m)、1476(m)、1262(m)、1169(m)、952(m)、933(m)、919(m)、850(s, Si-H)、811(m)、683(m)、619(m) (図6)。

(3) ¹H-NMR(500MHz, CDCl₃) δ : 7.68(s, 1H)、7.48(d,

2H)、7.28(d, 1H)、4.55(s, 2H)。7.68-7.28ppmはベンゼン環の水素原子、4.55ppmはSi-Hの水素原子である。

(4) $^{13}\text{C-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ : 135.8, 132.9, 128.5, 122.4, 107.0, 83.8。135.8-122.4ppmはベンゼン環の炭素、107.0, 83.8ppmはエチニレン基の炭素である。

(5) $^{29}\text{Si-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ : -83.9(t, $J_{\text{Si}-\text{H}}=234\text{Hz}$)。 $^{29}\text{Si-NMR}$ のプロトン-ノンデカップリング測定によると、 $^{29}\text{Si-NMR}$ のシグナルは三重項に分裂しており、シリレン基(-Si(H)₂-)であることが解る。

【0135】実施例5

ポリ(メチルシリレンエチニレン-1, 3-フェニレンエチニレン)の製造例：まず有機マグネシウム試薬の合成について述べる。200m1の四口フラスコにフレーク状のマグネシウム金属1.22g(50.2mmol)を入れ、乾燥窒素でフラスコ内を置換した。水素化リチウムアルミニウムで乾燥し単蒸留したTHFの20m1を同フラスコ内に仕込み、沃素の小片を一個加えて攪拌しマグネシウムを活性化した。これに臭化エチル5.26g(48.3mmol)のTHF(20m1)溶液を室温でゆっくり(約25分間かけて)滴下し、さらに加熱しリフラックス状態で1時間反応させてエチル臭化マグネシウムを得た。これに、攪拌しながら室温で、m-ジエチニルベンゼン3.03g(24.0mmol)のTHF(20m1)溶液を20分間かけて滴下し、さらに加熱しリフラックス状態で1時間反応させて目的の有機マグネシウム試薬(24.0mmol)を得た。

【0136】次にポリマーの合成について述べる。反応は上述の有機マグネシウム試薬の合成に引き続き行った。上述の有機マグネシウム試薬の入ったフラスコに、室温で攪拌しながら、ジクロロメチルシラン2.76g(23.8mmol)のTHF(20m1)溶液を20分間かけて滴下し、さらに加熱しリフラックス状態で1時間反応させた。続いて後処理を行った。まずフラスコを氷冷し、攪拌しながら反応液を10°C以下に保つようにゆっくりとメタノール1m1を滴下した。滴下後反応液を室温まで戻しながらさらに50分間攪拌した。再びフラスコを氷冷し、飽和塩化アンモニウム水溶液を約50m1加えて加水分解した。油相を分液ロートで分取し、硫酸ナトリウムを加えて一晩放置し乾燥させた。ガラスフィルターで溶液を濾過し乾燥剤を除いた。溶液からエバボレーターを用いて溶媒を留去すると粘稠なオイル状の粗生成物(粗収率68%)を得た。これを40m1のTHFに溶かし、メタノール中に分散し、沈澱させた。沈澱を濾過、乾燥して収量1.82g(収率45%)で目的のポリマーを得た。ポリマーは淡黄色の固体で、GPCによる重量平均分子量は17,400、数平均分子量は7,300であった。

【0137】以下に製造されたポリマーの分析値を記す。

(1) 元素分析($\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Si}$)：C:78.12% (理論値78.52%)、H:4.81% (理論値4.79%)、Si:16.53% (理論値16.69%)。

(2) IR(試料はSi-iウェハ上のキャストフィルム)cm⁻¹ : 3293(w)、3064(w)、2969(w)、2159(s, Si-H)、1592(m)、1476(m)、1254(m)、1167(m)、950(m)、881(m)、839(s, Si-H)、793(m)、741(m)、684(m)(図7)。

(3) $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ : 7.68(s, 1H)、7.48(d, 2H)、7.28(d, 1H)、4.59(q, 1H)、0.53(d, 3H)。7.68-7.28ppmはベンゼン環の水素、4.59ppmはSi-Hの水素、0.53ppmはメチル基の水素である。

(4) $^{13}\text{C-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ : 135.7, 132.6, 128.4, 122.7, 105.9, 88.1,-2.7。135.7-122.7ppmはベンゼン環の炭素、105.9, 88.1ppmはエチニレン基の炭素、-2.7ppmはメチル基の炭素である。

(5) $^{29}\text{Si-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ : -60.6ppm。プロトンデカップリング法(非NOEモード)を用いて測定。モデル化合物(ジ(フェニルエチニル)メチルシラン)の $^{29}\text{Si-NMR}$ は-60.6ppmであることからポリマー主鎖のケイ素と同定できる(図8)。

【0138】実施例6

ポリ(フェニルシリレンエチニレン-1, 2-フェニレンエチニレン)の製造例：まず有機マグネシウム試薬の合成について述べる。200m1の四口フラスコにフレーク状のマグネシウム金属0.535g(22.0mmol)を入れ、乾燥窒素でフラスコ内を置換した。水素化リチウムアルミニウムで乾燥し単蒸留したTHFの10m1を同フラスコ内に仕込み、沃素の小片を一個加えて攪拌しマグネシウムを活性化した。これに臭化エチル2.19g(20.1mmol)のTHF(15m1)溶液を室温でゆっくり(約15分間かけて)滴下し、さらに加熱しリフラックス状態で2時間反応させてエチル臭化マグネシウムを得た。これに、攪拌しながら室温で、o-ジエチニルベンゼン1.27g(10.1mmol)のTHF(10m1)溶液を20分間かけて滴下し、さらに加熱しリフラックス状態で1時間反応させて目的の有機マグネシウム試薬(10.1mmol)を得た。

【0139】次にポリマーの合成について述べる。反応は上述の有機マグネシウム試薬の合成に引き続き行った。上述の有機マグネシウム試薬の入ったフラスコに、室温で攪拌しながら、ジクロロフェニルシラン1.77g(10.0mmol)のTHF(10m1)溶液を10分間かけて滴下し、さらに加熱しリフラックス状態で1時間反応させた。続いて後処理を行った。トリメチルシリルクロライド(Me₃SiCl)2.17g(20.0mmol)を反応液に加えてさらに1時間、リフラックスさせながら攪拌した。フラスコを室温に戻した。別の500m1フラスコに0.5規定の塩酸水溶液150m1を満たし氷冷した。500m1フラスコに滴下ロートを装着し、200m1フラスコ内の反応液をこ

の滴下ロートに移し、塩酸水溶液を攪拌しながらこれに滴下ロート内の反応液をゆっくり（30分間かけて）滴下した。固体物が生じたのでベンゼンを50ml加えたところ固体物は溶解した。油相を分液ロートを用いて分取し、硫酸ナトリウムを加えて一晩放置し乾燥させた。ガラスフィルターで溶液を濾過し乾燥剤を除いた。溶液からエバボレーターを用いて溶媒を留去すると粘稠なオイル状の粗生成物（粗収率98%）を得た。これを20mlのTHFに溶かし、メタノール中に分散し、沈殿させた。沈殿を濾過、乾燥して収量1.01g（収率44%）で目的のポリマーを得た。ポリマーは淡黄色の固体で、GPCによる重量平均分子量は3,200、数平均分子量は1,700であった。

【0140】以下に製造されたポリマーの分析値を記す。

(1) 元素分析($C_{10}H_{10}Si$) : C:83.12% (理論値83.43%)、H:4.48% (理論値4.38%)、Si:12.02% (理論値12.19%)。

(2) IR (試料はSi上上のキャストフィルム) cm⁻¹ : 3289(w)、3071-2962(w)、2170(s, Si-H)、1475(m)、1430(m)、1115(m)、871(m)、820(s, Si-H)、759(m)、736(m)、699(m) (図9)。

(3) ¹H-NMR(500MHz, CDCl₃) δ : 7.87-7.20 (m, 9H, ベンゼン環の水素)、5.15(s, 1H, Si-H)。

(4) ¹³C-NMR(500MHz, CDCl₃) δ : 134.9、132.7、130.4、129.7、128.8、128.3、125.3、106.3、90.4。134.9、130.4、129.7、128.3ppmはフェニル基の炭素、132.7、128.8、125.3ppmはフェニレン基の炭素、106.3、90.4ppmはエチニレン基の炭素である。

(5) ²⁹Si-NMR(500MHz, CDCl₃) δ : -62.9。プロトンデカップリング法(非NOEモード)を用いて測定。モデル化合物(ジ(フェニルエチニル)フェニルシラン)の²⁹Si-NMRは-63.6ppmであることからポリマー主鎖のケイ素と同定できる(図10)。

【0141】実施例1～6では有機マグネシウム試薬として二臭素化物(BrMgC≡CC₆H₅, C≡CMgBr)を用いているが、二臭素化物の代りに二塩素化物(CIMgC≡CC₆H₅, C≡CMgCl)や二沃素化物(IMgC≡CC₆H₅, C≡CMgI)を用いても目的のポリマーを得ることができる。次にその一例を挙げる。

【0142】実施例7

ポリ(シリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン)の製造例：二臭素化物の有機マグネシウム試薬(BrMgC≡C(m-C₆H₅,)C≡CMgBr)の代りに二塩素化物の有機マグネシウム試薬(CIMgC≡C(m-C₆H₅,)C≡CMgCl)を用いたことを除けば実施例4と同様の操作によりポリ(シリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン)を合成した。有機マグネシウム試薬は臭化エチルの代りに2-クロロプロパンを用いて合成した。得られたポリマーは淡黄色

の固体で、GPCによる重量平均分子量は8,500、数平均分子量は2,500、収率は28%であった。

【0143】以下に製造されたポリマーの分析値を記す。

(1) 元素分析($C_{10}H_{10}Si$) : C:77.75% (理論値77.87%)、H:3.98% (理論値3.92%)、Si:18.06% (理論値18.21%)。IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ²⁹Si-NMRの測定結果は実施例4と同じであった。

【0144】後処理方法の差異によって、得られたポリマーの分子量や収率が異なる場合があった。後処理方法としては、反応液を飽和塩化アンモニウム水溶液に滴下する方法(方法1)、反応液を塩酸水溶液に滴下する方法(方法2)、反応液にメタノールを加えた後に、飽和塩化アンモニウム水溶液をこれに加える方法(方法3)、反応液にメチルリチウムを加えた後に、この反応液を塩酸水溶液に加える方法(方法4)、反応液にモノクロロシランを加えた後に、この反応液に飽和塩化アンモニウム水溶液を滴下する方法(方法5)、反応液にモノクロロシランを加えた後に、この反応液を塩酸水溶液に加える方法(方法6)などを試みた。その結果、一般的に見て方法5および方法6の後処理方法を用いた場合に最も高収率でポリマーを得ることができた。例を挙げる。実施例3では後処理方法として、方法3(反応液にメタノールを加えた後に、飽和塩化アンモニウム水溶液をこれに加える方法。)を用いたが、次に示す実施例8では後処理方法として方法5(反応液にモノクロロシランを加えた後に、この反応液に飽和塩化アンモニウム水溶液を滴下する方法。)を用いた。

【0145】実施例8

ポリ(フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン)の製造例：有機マグネシウム試薬の合成までは実施例3と同様に行なった。この有機マグネシウム試薬(21.5mmol)の入ったフラスコに、室温で攪拌しながら、ジクロロフェニルシラン3.81g(21.5mmol)のTHF(20ml)溶液を25分間かけて滴下し、さらに加熱しリフラックス状態で2時間反応させた。続いて後処理を行なった。トリメチルシリルクロライド(Me₃SiCl)2.17g(20.0mmol)を反応液に加えてさらに1時間、リフラックスさせながら攪拌した。フラスコを氷冷し、飽和塩化アンモニウム水溶液を約50ml加えて加水分解した。油相を分液ロートを用いて分取し、硫酸ナトリウムを加えて一晩放置し乾燥させた。ガラスフィルターで溶液を濾過し乾燥剤を除いた。溶液からエバボレーターを用いて溶媒を留去すると粘稠なオイル状の粗生成物を得た。これを40mlのTHFに溶かし、メタノール中に分散し、沈殿させた。沈殿を濾過、乾燥して収量4.21g(収率85%)で目的のポリマーを得た。ポリマーは淡黄色の固体で、GPCによる重量平均分子量は20,000、数平均分子量は4,500であった。

【0146】以下に製造されたポリマーの分析値を記す。

(1) 元素分析(C₄H₆Si) : C:83.25% (理論値83.43%)、H:4.48% (理論値4.38%)、Si:12.12% (理論値12.19%)。IR、¹H-NMR、¹³C-NMR、²⁹Si-NMRの測定結果は実施例3と同じであった。

【0147】実施例3と比較して、実施例8では収率が向上している。また実施例5では後処理方法として、方法3(反応液にメタノールを加えた後に、飽和塩化アンモニウム水溶液をこれに加える方法。)を用いたが、次に示す実施例9では後処理方法として方法6(反応液にモノクロロシランを加えた後に、この反応液を塩酸水溶液に加える方法。)を用いた。

【0148】実施例9

ポリ(メチルシリレンエチレン-1,3-フェニレンエチレン)の製造例：有機マグネシウム試薬の合成までは実施例5と同様に行った。この有機マグネシウム試薬(21.5mmol)の入ったフラスコに、室温で攪拌しながら、ジクロロメチルシラン2.48g(21.4mmol)のTHF(20ml)溶液を20分間かけて滴下し、さらに加熱してリフラックス状態で1時間反応させた。続いて後処理を行った。トリメチルシリルクロライド(Me₃SiCl)2.18g(20.1mmol)を反応液に加えてさらに1時間、リフラックスさせながら攪拌した。フラスコを室温に戻した。別の500mlフラスコに0.5規定の塩酸水溶液300mlを満たし氷冷した。500mlフラスコに滴下ロートを装着し、反応液をこの滴下ロートに移し、塩酸水溶液を攪拌しながらこれに滴下ロート内の反応液をゆっくり(30分間かけて)滴下した。固体物が生じたのでベンゼンを50ml加えたところ固体物は溶解した。油相を分液ロートを用いて分取し、硫酸ナトリウムを加えて一晩放置して乾燥させた。ガラスフィルターで溶液を濾過し乾燥剤を除いた。溶液からエバボレーターを用いて溶媒を留去すると粘稠なオイル状の粗生成物(粗収率98%)を得た。これを40mlのTHFに溶かし、メタノール中に分散し、沈殿させた。沈殿を濾過、乾燥して収量2.32g(収率64%)で目的のポリマーを得た。ポリマーは淡黄色の固体で、GPCによる重量平均分子量は11,000、数平均分子量は5,200であった。

【0149】以下に製造されたポリマーの分析値を記す。

(1) 元素分析(C₄H₆Si) : C:78.17% (理論値78.52%)、H:4.85% (理論値4.79%)、Si:16.58% (理論値16.69%)。IR、¹H-NMR、¹³C-NMR、²⁹Si-NMRの測定結果は実施例5と同じであった。

【0150】実施例5と比較して、実施例9では収率が向上している。更に両者を粗生成物の収率で比較すると、実施例5の合成では粗収率が68%だったのに対して、実施例9の合成では粗収率は98%であった。実施

例5では原料のおよそ30%が溶媒に不溶となり、粗生成物として回収されなかったのに対して、実施例9では原料のほぼ全てが粗生成物として回収された。粗生成物の収率と精製後の収率の差は主に、精製の工程においてメタノールに可溶な低分子量成分が除去された結果であった。

【0151】後処理方法の違いにより収率が異なる理由の一つは、加水分解処理により生成物の一部が架橋するのを抑制するのに、方法5および方法6の後処理方法が最も効果的であるためと考えられる。実際、シリル基の置換基R'が水素であるポリマーを合成した場合には、方法1~4の後処理方法では溶媒に可溶なポリマーは殆ど得られず、生成物の大部分は溶媒に不溶のポリマーであった。例えば、実施例1と実施例4では後処理方法に方法6を用いたが、方法1~4の後処理方法を用いてこれらのポリマーを合成した場合には、溶媒に可溶なポリマーの収率は10%以下と極端に低かった。これらの結果から、Si-H基の反応性の高いポリマーほど、合成の際に後処理方法が収率に大きな影響を及ぼすと推定できる。

【0152】実施例10

ポリ(フェニルシリレンエチレン-1,3-フェニレンエチレン)の製造例：まず有機マグネシウム試薬の合成について述べる。300mlの四口フラスコにフレーク状のマグネシウム金属1.21g(49.8mmol)を入れ、乾燥窒素でフラスコ内を置換した。水素化リチウムアルミニウムで乾燥し単蒸留したTHFの20mlを同フラスコ内に仕込み、沃素の小片を一個加えて攪拌しマグネシウムを活性化した。これに臭化エチル4.91g(45.1mmol)のTHF(20ml)溶液を室温でゆっくり(約20分間かけて)滴下し、さらに加熱しリフラックス状態で2時間反応させてエチル臭化マグネシウムを得た。これに、攪拌しながら室温で、m-ジエチルベンゼン2.72g(21.6mmol)のTHF(30ml)溶液を20分間かけて滴下し、さらに加熱しリフラックス状態で1時間反応させて目的の有機マグネシウム試薬(21.6mmol)を得た。

【0153】次にポリマーの合成について述べる。反応は上述の有機マグネシウム試薬の合成に引き続き行った。上述の有機マグネシウム試薬の入ったフラスコに、室温で攪拌しながら、ジクロロフェニルシラン3.82g(21.6mmol)のTHF(20ml)溶液を20分間かけて滴下した。滴下終了直前に有機マグネシウム試薬の白色沈殿が消失し、液はほぼ透明になった。さらに加熱しリフラックス状態で1時間反応させた。続いて後処理を行った。トリメチルシリルクロライド(Me₃SiCl)2.17g(20.0mmol)を反応液に加えた。別の500mlフラスコに0.1規定の塩酸水溶液300mlを満たし氷冷した。500mlフラス

コに滴下ロートを装着し、300m1フラスコ内の反応液をこの滴下ロートに移し、塩酸水溶液を攪拌しながらこれに滴下ロート内の反応液をゆっくり(30分間かけて)滴下した。ベンゼン(50m1)を加え、油相を分液ロートを用いて分取した。これに硫酸ナトリウムを加えて一晩放置し乾燥させた。ガラスフィルターで溶液を通過し乾燥剤を除いた。溶液からエバボレーターを用いて溶媒を留去すると粘稠なオイル状の粗生成物(粗収率9.8%)を得た。これを40m1のTHFに溶かし、n-ヘキサン中に分散し、沈殿させた。沈殿を通過、乾燥して収量3.97g(収率80%)で目的のポリマーを得た。ポリマーは淡黄色の固体で、GPCによる重量平均分子量は8,000、数平均分子量は3,700であった。

【0154】以下に製造されたポリマーの分析値を記す。

- (1) 元素分析(C₁₆H₁₂Si) : C:83.18% (理論値83.43%)、H:4.42% (理論値4.38%)、Si:12.08% (理論値12.19%)。
- (2) IR (フィルム) cm⁻¹ : 3070(w)、2162(s, Si-H)、1591(w)、1476(m)、1430(m)、1167(m)、1115(m)、950(m)、812(s, Si-H)、735(m)、697(m)、684(m)。
- (3) ¹H-NMR(500MHz, CDCl₃) δ : 7.9-7.3 (m, 9H、ベンゼン環の水素)、5.11(s, 1H, Si-H)。
- (4) ¹³C-NMR(500MHz, CDCl₃) δ : 135.9、134.8、132.9、130.7、129.9、128.4、128.3、122.6、107.2、86.6。134.8、130.7、129.9、128.3ppm はフェニル基の炭素、135.9、132.9、122.6、128.4ppm はフェニレン基の炭素、107.2、86.6ppmはエチニレン基の炭素である。
- (5) ²⁹Si-NMR(500MHz, CDCl₃) δ : -63.5ppm (図11)。プロトンデカップリング法(非NOEモード)を用いて測定。

【0155】実施例11

硬化物の製造例

まず、ポリ(フェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン)を合成した。200m1のガラス製反応容器に、Mg(OH)₂を500°Cにて3時間排気焼成したMgOを16.5g、フェニルシランを6.42g、m-ジエチニルベンゼンを7.50g、および溶媒としてベンゼンを120m1仕込んだ。次にアルゴン雰囲気中にて室温で8時間、50°Cで8時間、さらに80°Cで2時間、合計18時間反応させた。反応終了後ガラスフィルターで反応液を通過してMgOを分離除去した。通過した反応液中の溶媒を減圧留去し、9.9g(収率71%)のポリマーを得た。ポリマーは黄色の固体で、その構造をIR、NMRスペクトルにより確認した。重量平均分子量は4800、数平均分子量は2510(GPCによるポリスチレン換算分子量)であった。

【0156】硬化物の製造

得られたポリマーをアルゴン雰囲気中、300°Cにて1時間熱処理を行い目的とする橙色の固い硬化物を得た。

硬化物のIRスペクトルを図12に示す。次にこの硬化物の熱物性をTGA-DTAにより測定した。アルゴン雰囲気中では重量減少が殆ど認められず1000°Cでの重量残が9.4%、またTd₅(5%重量減少温度)は86°Cであった。一方空気中における1000°Cでの重量残は28%、Td₅は580°Cであった。その結果は表1にまとめてある。これらの値は、ポリイミド(キャブトン)のアルゴン雰囲気中における1000°Cでの重量残55%、Td₅ 586°C、空気中における1000°Cでの重量残4%、Td₅ 568°Cに比較するといずれも大きく、本発明における硬化物が耐熱性に極めて優れていることを示している。

【0157】実施例12

実施例11において含ケイ素ポリマーの熱処理温度を400°Cとした以外は実施例11と同様にして硬化物の熱物性を測定した。その結果を表1に示す。

実施例13

実施例8において得られたポリマーをアルゴン雰囲気中、300°Cで1時間熱処理を行い、目的とする橙色の固い硬化物を得た。次にこの硬化物の熱物性をTGA-DTAにより測定した。アルゴン雰囲気中では重量減少が殆ど認められず1000°Cでの重量残は9.0%、Td₅は577°C、一方空気中における1000°Cでの重量残は27%、Td₅は476°Cで高い耐熱性を有することがわかった。その結果は表1にまとめてある。

【0158】実施例14~16

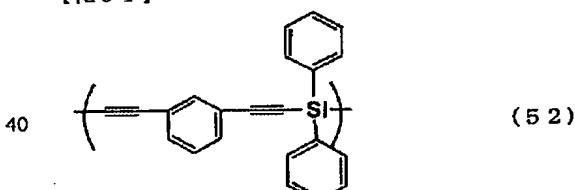
実施例11に準じて製造した種々の含ケイ素ポリマーを所定の温度で1時間熱処理して目的とする硬化物を得た。これら硬化物の熱物性をTGA-DTAにより測定した。その結果を表1に示す。

比較例1~3

表1に記載の、繰り返し単位中にSi-H結合のみ、またはC≡C結合のみを有する3種類の類似構造の含ケイ素高分子化合物、即ち、構造式(52)

【0159】

【化61】



【0160】構造式(53)

【0161】

【化62】

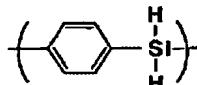


41

【0162】及び構造式(54)

【0163】

【化63】



(54)

42

* 【0164】で表される繰り返し単位を有するポリマーの硬化物の熱物性評価を行った。その結果を表1に示す。表1より本発明におけるSi-HとC≡Cの両結合を有する含ケイ素高分子化合物から得られた硬化物が高い耐熱性を有することは明かである。

【0165】

* 【表1】

実施例No.	含ケイ素ボリマーの繰り返し単位	熱処理温度(硬化反応)	アルゴン中		空気中	
			1000°Cでの重量残%	Td.°C	1000°Cでの重量残%	Td.°C
11	構造式(33)	300	94	860	28	580
12	構造式(33)	400	94	880	29	583
13	構造式(34)	300	90	577	27	476
14	構造式(27)	300	88	561	28	567
15	構造式(2)	300	97	>1000	34	572
16	構造式(30)	300	94	805	32	573
比較例1	構造式(52)	400	81	547	14	525
比較例2	構造式(53)	300	75	320	45	550
比較例3	構造式(54)	300	21	355		

【0166】

【発明の効果】有機マグネシウム試葉とジクロロシラン類とから耐熱性及び耐燃焼性ポリマー等として有用な新規な高分子化合物を得る製造方法が確立された。また本発明により、耐熱性に優れた硬化物を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1より製造されたポリマーのIRスペクトル。

【図2】実施例2より製造されたポリマーのIRスペクトル。

【図3】実施例2より製造されたポリマーの²⁹Si-NMRスペクトル。

【図4】実施例3より製造されたポリマーのIRスペクトル。

【図5】実施例3より製造されたポリマーの²⁹Si-N

30

MRスペクトル。

【図6】実施例4より製造されたポリマーのIRスペクトル。

【図7】実施例5より製造されたポリマーのIRスペクトル。

【図8】実施例5より製造されたポリマーの²⁹Si-NMRスペクトル。

【図9】実施例6より製造されたポリマーのIRスペクトル。

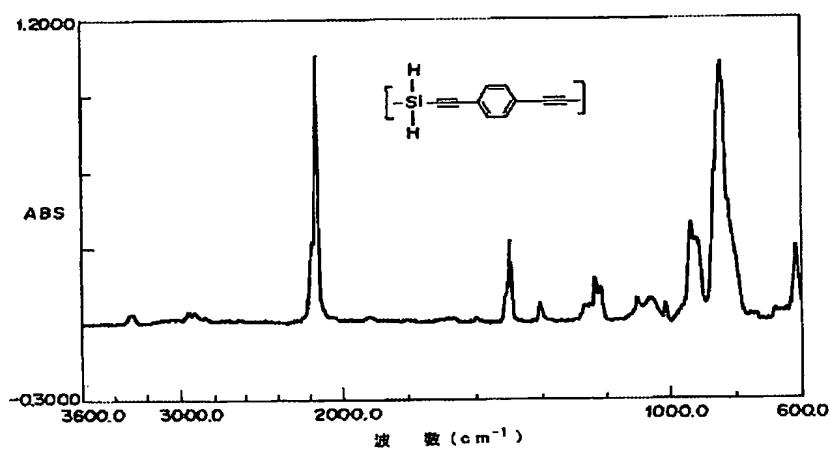
【図10】実施例6より製造されたポリマーの²⁹Si-NMRスペクトル。

40

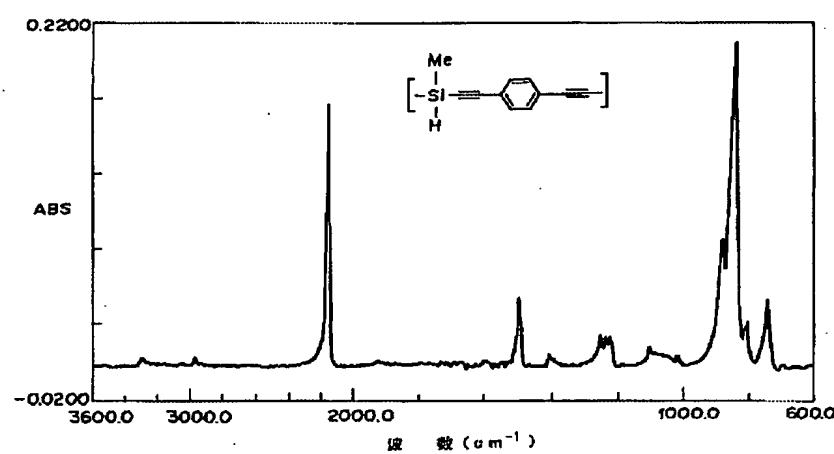
【図11】実施例10より製造されたポリマーの²⁹Si-NMRスペクトル。

【図12】実施例11で製造された硬化物のIRスペクトル。

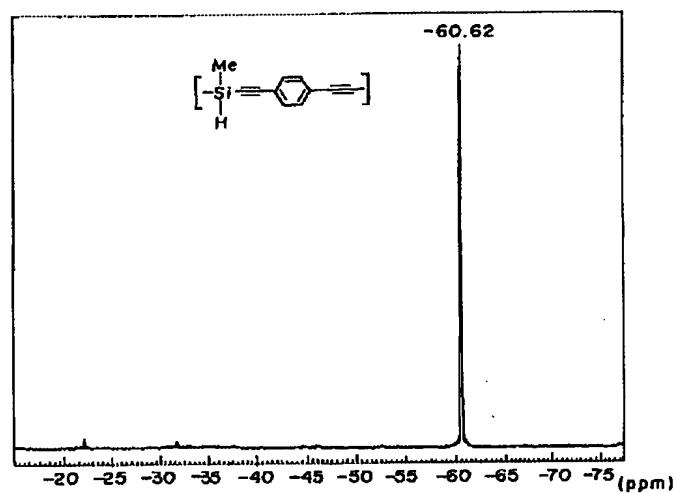
【図1】



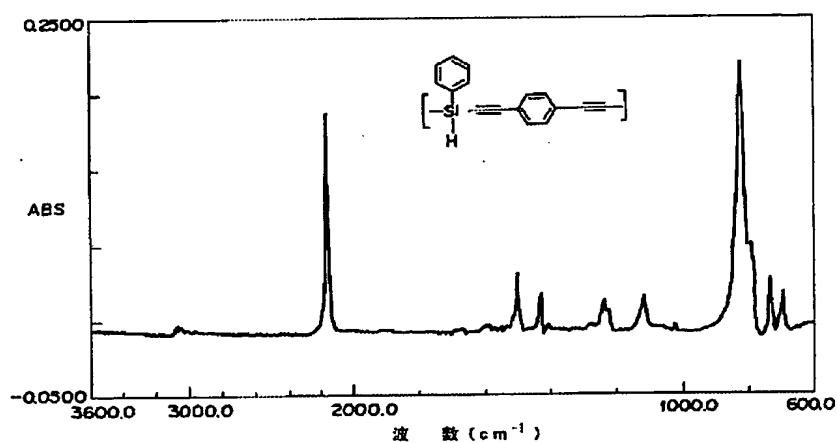
【図2】



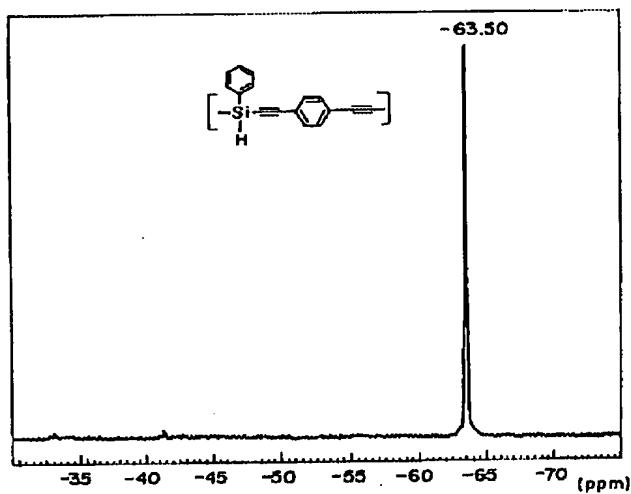
【図3】



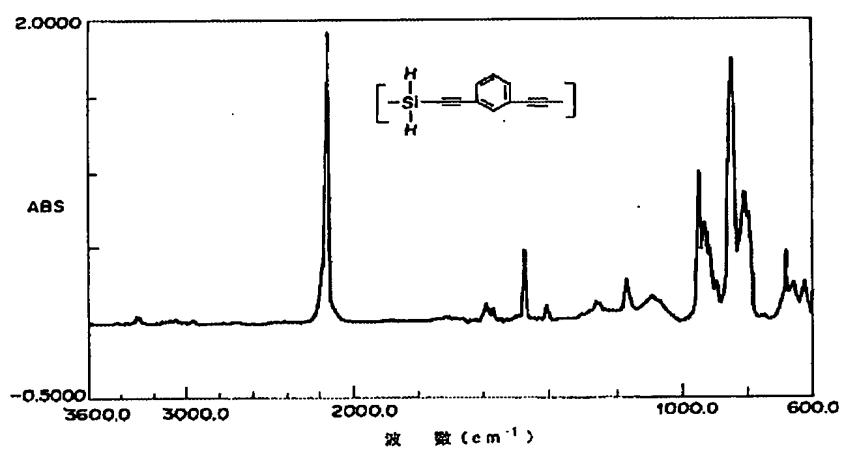
【図4】



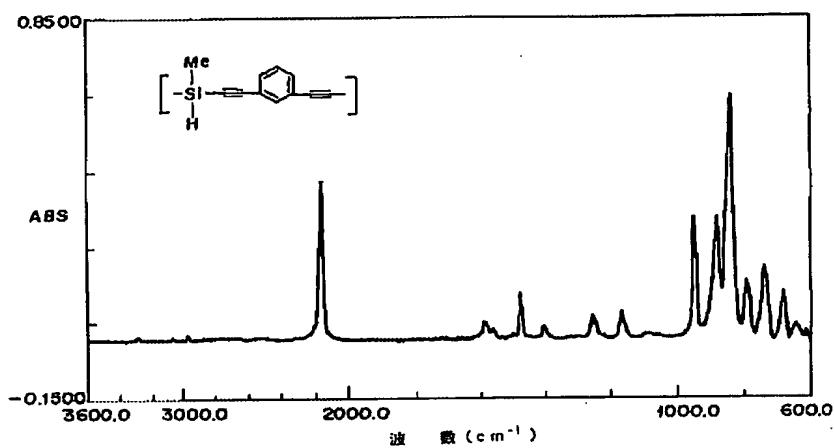
【図5】



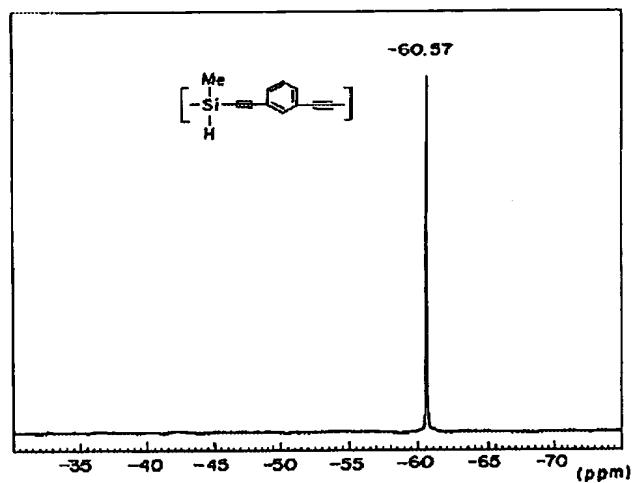
【図6】



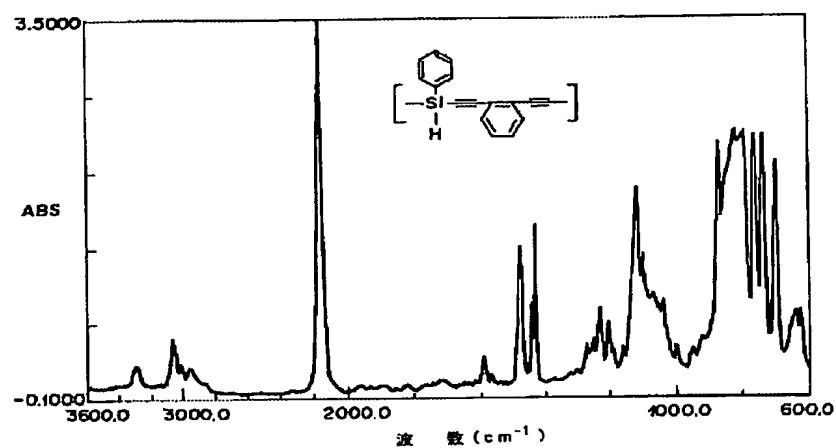
【図7】



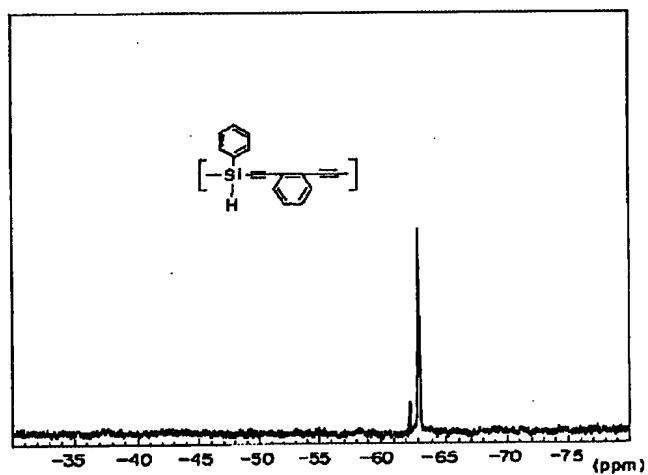
【図8】



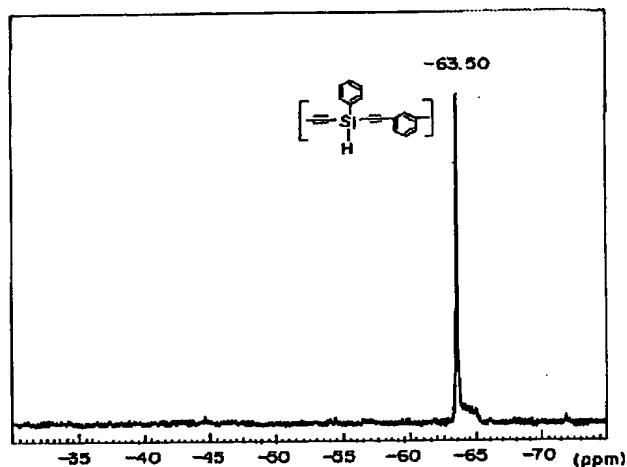
【図9】



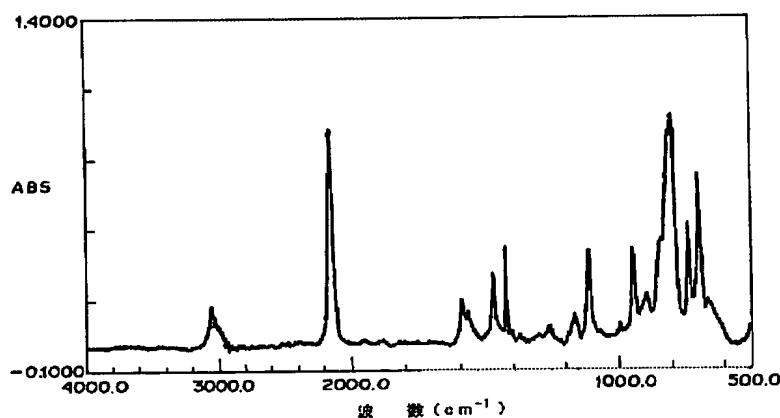
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平5-176421
 (32) 優先日 平5(1993)7月16日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平5-201399
 (32) 優先日 平5(1993)8月13日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)

(72) 発明者 井上 浩二
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
 東圧化学株式会社内
 (72) 発明者 伊藤 正義
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
 東圧化学株式会社内